

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
11. Januar 2001 (11.01.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/02458 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 18/10,
18/72, C09J 175/04, C08G 18/76 [DE/DE]; Wiener-Neustädter-Strasse 113, D-40789 Mon-
heim (DE). KRÜDENSCHIEDT, Markus [DE/DE];
Lindberghstrasse 39, D-40764 Langenfeld (DE);
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/05804
- (22) Internationales Anmeldedatum:
23. Juni 2000 (23.06.2000)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
199 30 657.5 2. Juli 1999 (02.07.1999) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF
AKTIEN [DE/DE]; Henkelstr. 67, D-40589 Düsseldorf
(DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BOLTE, Gerd
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AU, BR, CA, CN, CZ,
HU, ID, IN, JP, KR, MX, NO, NZ, PL, RU, SI, SK, TR,
US.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE).
- Veröffentlicht:
— Mit internationalem Recherchenbericht.
— Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: PRESSURE-SENSITIVE POLYURETHANE COMPOSITION WITH A LOW MONOMER CONTENT

(54) Bezeichnung: HAFTKLEBRIGE POLYURETHANZUSAMMENSETZUNG MIT EINEM NIEDRIGEN MONOMERGE-
HALT

(57) Abstract: The invention relates to a polyurethane composition with the properties of a pressure-sensitive adhesive, to a method for its production and to its use as pressure-sensitive adhesive. The aim of the invention is to provide an optimized adhesive that has good adhesive properties even when the adhesive link has been repeatedly released and joined again and with a reduced migration of noxious components. To this end, the invention provides a polyurethane composition that is obtained by reacting two components A and B, wherein a) at least one polyurethane prepolymer A1 is used as component the A, said prepolymer having been obtained by reacting at least one polyol component with at least two bifunctional different isocyanates, and b) at least one bifunctional hardener as the component B, said hardener having per molecule at least two functional groups that are reactive to isocyanate groups. The ratio of isocyanate groups to functional groups that are reactive to isocyanate groups should be greater than 0.75 and lower than 1.15.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Polyurethanzusammensetzung mit haftklebrigen Eigenschaften, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie ihre Verwendung als Haftklebstoff. Zur Optimierung des Klebstoffes im Hinblick auf die Haftung nach mehrfachem Öffnen und wieder Zusammenfügen der Klebeverbindung sowie auf die Migration schädlicher Komponenten wird eine Polyurethanzusammensetzung vorgeschlagen, die erhältlich ist durch Umsetzung zweier Komponenten A und B, wobei a) als Komponente A mindestens ein Polyurethan Präpolymere A1 eingesetzt wird, das durch Umsetzung mindestens einer Polyolkomponente mit mindestens zwei mindestens difunktionellen unterschiedlichen Isocyanaten erhältlich ist und b) als Komponente B ein mindestens difunktioneller Härter eingesetzt wird, der pro Molekül mindestens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähige funktionelle Gruppe aufweist, wobei das Verhältnis von Isocyanatgruppen zu gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen funktionellen Gruppen grösser als 0,75 und kleiner als 1,15 ist.

WO 01/02458 A1

Haftklebrige Polyurethanzusammensetzung mit einem niedrigen Monomergehalt

Die Erfindung betrifft eine Polyurethanzusammensetzung mit haftklebrigen Eigenschaften und niedrigem Monomergehalt, Verfahren zu deren Herstellung sowie ihre Verwendung als Haftklebstoff.

Lebensmittel kommen häufig in portionierter Form in den Handel, um dem Verbraucher eine einfache Handhabung der Lebensmittel zu ermöglichen und die Portionierung zu erleichtern. Beispiele für solche portionierten Lebensmittel sind Wurst, Käse sowie fertig zubereitete Salate, die in der Verpackung bereits in portionierter Form vorliegen. Der Verbraucher muß lediglich die Verpackung öffnen, die gewünschte Menge an Lebensmittel entnehmen und kann anschließend den verbleibenden Rest bis zum endgültigen Verzehr lagern. Problematisch ist, jedoch, daß das Wiederverschließen einer solchen Verpackung häufig nicht möglich ist. Infolgedessen trocknen die in der Verpackung verbliebenen Lebensmittel bei ihrer Lagerung aus, werden unansehnlich und verlieren ihren typischen Geschmack.

Zwar existieren Verpackungsformen, bei denen der Deckel durch mechanisches Einrasten in eine umlaufende Wulst wieder verschließbar sind. Solche Verpackungen haben jedoch den Nachteil, daß sie in der Regel einen erhöhten Raumbedarf haben und dem Wunsch des Handels nach möglichst raumsparenden Verpackungen nicht Rechnung tragen können.

Weiterhin existieren Verpackungen, bei denen der Deckel mit der Unterlage durch einen Klebstoff verbunden ist. Solche Verpackungen weisen jedoch oft den

- 2 -

Nachteil auf, daß der Klebstoff bereits nach einmaligen Öffnen ein Wiederverschließen der Verpackung aufgrund mangelnder haftklebriger Eigenschaften verhindert.

Weiterhin werden solche Klebstoffe häufig aus der Schmelze aufgetragen. Die Schmelztemperaturen bislang bekannter und gegebenenfalls für solche Verpackungen geeigneter Haftklebstoffe sind jedoch in der Regel so hoch, daß Verpackungsmaterialien mit einem niedrigen Schmelz- oder Erweichungspunkt nicht mit solchen Klebstoffen behandelt werden können. Daraus resultiert eine Einschränkung bei der Auswahl der Verpackungsmaterialien, die eine unerwünschte Beschränkung der Handlungsfreiheit der entsprechenden Hersteller und Verpackungsbetriebe bedeutet. Darüber hinaus besteht bei solchen Klebstoffen die Anforderung, daß sie keine schädlichen Stoffe in das verpackte Gut abgeben, das heißt, keine Kontamination des Gutes mit dem Klebstoff enthaltenen, schädlichen Verbindungen verursachen.

Polyurethan-Präpolymere mit Isocyanat-Endgruppen sind seit langem bekannt. Sie können mit geeigneten Härtern - meist polyfunktionellen Alkoholen - in einfacher Weise zu hochmolekularen Stoffen kettenverlängert oder vernetzt werden.

Um Polyurethan-Präpolymere mit endständigen Isocyanatgruppen zu erhalten, ist es üblich, polyfunktionelle Alkohole mit einem Überschuß an Polyisocyanaten, in der Regel wenigstens überwiegend Diisocyanate, zur Reaktion zu bringen. Hierbei läßt sich das Molekulargewicht wenigstens näherungsweise über das Verhältnis von OH-Gruppen zu Isocyanatgruppen steuern. Während ein Verhältnis von OH-Gruppen zu Isocyanatgruppen von 1 : 1 oder nahe 1 : 1 oft zu harten, gegebenenfalls spröden Molekülen mit hohen Molekulargewichten führt, wird beispielsweise bei einem Verhältnis von etwa 2 : 1 bei der Verwendung von Diisocyanaten im statistischen Mittel an jede OH-Gruppe ein Diisocyanatmolekül angehängt, so daß es im Verlauf der Reaktion im Idealfall nicht zu Oligomerbildung bzw. Kettenverlängerung kommt.

In der Praxis lassen sich solche Kettenverlängerungsreaktionen allerdings nicht unterbinden, was dazu führt, daß am Ende der Umsetzung, unabhängig von der Reaktionszeit, eine gewisse Menge der im Überschuß eingesetzten Komponente übrig bleibt. Wird als Überschußkomponente beispielsweise Diisocyanat eingesetzt, so verbleibt ein in der Regel nicht unerheblicher Anteil dieser Komponente aufgrund des dargestellten Sachverhalts im Reaktionsgemisch.

Besonders störend wirkt sich ein Gehalt an solchen Substanzen dann aus, wenn es sich um leicht flüchtige Diisocyanate handelt. Die Dämpfe dieser Diisocyanate sind häufig gesundheitsschädlich, und die Anwendung von Produkten mit einem hohen Gehalt an solchen leichtflüchtigen Diisocyanaten erfordert seitens des Anwenders aufwendige Maßnahmen zum Schutz der das Produkt verarbeitenden Personen, insbesondere aufwendige Maßnahmen zur Reinhaltung der Atemluft.

Da Schutz- und Reinigungsmaßnahmen in der Regel mit hohen finanziellen Investitionen oder Kosten verbunden sind, besteht seitens der Anwender ein Bedürfnis nach Produkten, die einen, in Abhängigkeit vom verwendeten Isocyanat, möglichst niedrigen Anteil an leichtflüchtigen Diisocyanaten aufweisen.

Unter "leichtflüchtig" werden im Rahmen des vorliegenden Textes solche Substanzen verstanden, die bei etwa 30°C einen Dampfdruck von mehr als etwa 0,0007 mmHg oder einen Siedepunkt von weniger als etwa 190°C (70 mPa) aufweisen.

Setzt man anstatt der leichtflüchtigen Diisocyanate schwerflüchtige Diisocyanate ein, insbesondere die weit verbreiteten bicyclischen Diisocyanate, beispielsweise Diphenylmethandiisocyanate, so erhält man in der Regel Polyurethanbindemittel mit einer Viskosität, die üblicherweise außerhalb des für einfache Verarbeitungsmethoden brauchbaren Bereichs liegt. In diesen Fällen kann die Viskosität der Polyurethan-Präpolymere durch Zugabe geeigneter Lösemittel abgesenkt werden, was aber der meist geforderten Lösemittelfreiheit widerspricht. Eine weitere Möglichkeit zur Absenkung der Viskosität unter Vermeidung von

Lösemitteln besteht in der Zugabe eines Überschusses an monomeren Polyisocyanaten, die im Rahmen eines späteren Härtungsvorgangs (nach der Zugabe eines Härters oder durch Härten unter Feuchtigkeitseinfluß) mit in die Beschichtung oder Verklebung eingebaut werden (Reaktivverdünner).

Während sich die Viskosität der Polyurethan-Präpolymeren auf diese Weise tatsächlich absenken läßt, führt die in der Regel unvollständige Umsetzung des Reaktivverdünners häufig zu einem Gehalt der Verklebung bzw. der Beschichtung an freien, monomeren Polyisocyanaten, die beispielsweise innerhalb der Beschichtung oder Verklebung, oder zum Teil auch in die beschichteten oder verklebten Materialien hinein, "wandern" können. Solche Bestandteile einer Beschichtung oder Verklebung werden in Fachkreisen häufig als "Migrate" bezeichnet. Durch Kontakt mit Feuchtigkeit werden die Isocyanatgruppen der Migrate kontinuierlich zu Aminogruppen umgesetzt. Die üblicherweise dadurch entstehenden aromatischen Amine stehen im Verdacht, eine kanzerogene Wirkung zu haben. Besonders im Verpackungsbereich, speziell bei Lebensmittelverpackungen, sind solche Migrate daher unerwünscht.

Die DE-A 34 01 129 betrifft ein Verfahren zur Herstellung gemischter Polyurethan-Präpolymere, bei dem mehrfunktionelle Alkohole zunächst mit der schneller reagierenden Isocyanatgruppe eines asymmetrischen Diisocyanats unter Erhalt der langsamer reagierenden Gruppe umgesetzt werden, und die Umsetzungsprodukte dann mit einem symmetrischen Diisocyanat verbunden werden, dessen gleichreaktive Isocyanatgruppen wiederum schneller reagieren als die langsam reagierenden Gruppen der erstgenannten mehrfunktionellen Isocyanatverbindung. Die beschriebenen Polyurethanpräpolymeren weisen hohe Viskositäten und damit hohe Verarbeitungstemperaturen auf, die ihre Anwendung nur unter solchen Bedingungen zulassen, die hohe Verarbeitungstemperaturen erlauben.

Solche hochviskosen Polyurethanpräpolymeren lassen jedoch bei der Art des zu verklebenden Materials aufgrund ihrer hohen Verarbeitungstemperatur nur eine eingeschränkte Auswahl an zu Verklebenden Materialien zu. Bei mit Klebstoffen

- 5 -

laminierten Verbundstoffen kommt es beim Auftrag eines Schmelzklebstoffs bei zu hoher Temperatur oft zu Delaminationerscheinungen oder Formänderungen im Auftragsbereich.

Es bestand demnach ein Bedürfnis nach lösemittelfreien Klebstoffen mit haftklebrigen Eigenschaften, die eine niedrigere Auftragstemperatur gewährleisten, schnell zu einem festen Klebeverbund führen, weitgehend frei von migrierfähigen Substanzen sind und auch nach mehrfachem Öffnen und wieder Zusammenfügen der Klebeverbindung ausreichende haftklebrige Eigenschaften aufweisen.

Es bestand weiterhin ein Bedürfnis nach Verpackungsformen, die eine möglichst raumsparende Verpackung des zu verpackenden Gutes zulassen, gleichzeitig die geforderte Wiederverschließbarkeit gewährleisten, keine Kontamination des zu verpackenden Gutes bewirken und darüber hinaus aus unterschiedlichsten Verpackungsmaterialien bestehen können.

Der Erfindung lag demnach die Aufgabe zugrunde, eine haftklebrige Polyurethanzusammensetzung zur Verfügung zu stellen, mit der die oben genannten Bedürfnisse befriedigt werden können.

Der Erfindung lag weiterhin die Aufgabe zugrunde, eine Verpackung zur Verfügung zu stellen, die ein einfaches Öffnen und Verschließen durch den Anwender ermöglicht.

Gelöst werden die obengenannten Aufgabe durch eine Polyurethanzusammensetzung, die durch Umsetzung eines NCO-Gruppen tragenden Polyurethanpräpolymeren mit einem entsprechenden OH-Gruppen tragenden Härter erhältlich ist, sowie durch mit Hilfe einer solchen Polyurethanzusammensetzung erhältliche Verpackungen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine Polyurethanzusammen-

setzung, erhältlich durch Umsetzung zweier Komponenten A und B, wobei

- a) als Komponente A mindestens ein Polyurethan Präpolymers A1 eingesetzt wird, das durch Umsetzung mindestens einer Polyolkomponente mit mindestens zwei mindestens difunktionellen unterschiedlichen Isocyanaten erhältlich ist und
- b) als Komponente B ein mindestens difunktioneller Härter eingesetzt wird, der pro Molekül mindestens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähige funktionelle Gruppe aufweist,

wobei das Verhältnis von Isocyanatgruppen zu gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen funktionellen Gruppen größer als 0,75 und kleiner als 1,15 ist.

Unter "niedrigviskos" wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine Viskosität (gemessen nach Brookfield) verstanden, die bei 70 °C weniger als 4.500 mPas, beispielsweise 3.500 mPas oder weniger, beträgt.

Unter "gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen funktionellen Gruppen" werden im Rahmen des vorliegenden Textes funktionelle Gruppen verstanden, die mit Urethangruppen unter Ausbildung mindestens einer kovalenten Bindung reagieren können. Geeignete reaktionsfähige funktionelle Gruppen können im Sinne einer Reaktion mit Isocyanaten monofunktionell sein, beispielsweise OH-Gruppen oder Mercaptogruppen. Sie können jedoch auch gegenüber Isocyanaten difunktionell sein, beispielsweise Aminogruppen. Ein Molekül mit einer Aminogruppe weist demnach auch zwei daß gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähige funktionelle Gruppen auf. Es ist in diesem Zusammenhang nicht notwendig, daß ein einziges Molekül zwei getrennte, gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähige funktionelle Gruppen aufweist. Entscheidend ist, daß das Molekül mit zwei Isocyanatgruppen unter Ausbildung jeweils einer kovalenten Bindung eine Verbindung eingehen kann.

Als Komponente A wird ein mindestens zwei Isocyanatgruppen tragendes Polyurethan-Präpolymers A1, oder ein Gemisch aus zwei oder mehr mindestens zwei Isocyanatgruppen tragenden Polyurethan-Präpolymeren eingesetzt, das

vorzugsweise durch die Umsetzung einer Polyolkomponente mit einem mindestens difunktionellen Isocyanat erhältlich ist. Wenn zwei oder mehr Polyurethan-Präpolymere in Komponente A1 enthalten sind, so werden diese im Rahmen des vorliegenden Textes insgesamt als Komponente A1 bezeichnet.

Unter einem "Polyurethan-Präpolymeren" wird im Rahmen des vorliegenden Textes eine Verbindung verstanden, wie sie sich beispielsweise aus der Umsetzung einer Polyolkomponente mit einem mindestens zwei mindestens difunktionellen Isocyanaten ergibt. Der Begriff "Polyurethan-Präpolymeres" umfaßt damit sowohl Verbindungen mit relativ niedrigem Molekulargewicht, wie sie beispielsweise aus der Umsetzung eines Polyols mit einem Überschuß an Polyisocyanat entstehen, es werden jedoch auch oligomere oder polymere Verbindungen mit umfaßt. Ebenso vom Begriff "Polyurethan-Präpolymere" umschlossen sind Verbindungen, wie sie z.B. aus der Umsetzung eines 3- oder 4-wertigen Polyols mit einem molaren Überschuß an Diisocyanaten, bezogen auf das Polyol, gebildet werden. In diesem Fall trägt ein Molekül der resultierenden Verbindung mehrere Isocyanatgruppen.

Auf polymere Verbindungen bezogene Molekulargewichtsangaben beziehen sich, soweit nichts anderes angegeben ist, auf das Zahlenmittel des Molekulargewichts (M_n). Alle Molekulargewichtsangaben beziehen sich, soweit nichts anderes angegeben ist, auf Werte, wie sie durch Gelpermeationschromatographie (GPC) erhältlich sind.

In der Regel weisen die im Rahmen der vorliegenden Erfindung eingesetzten Polyurethan-Präpolymeren ein Molekulargewicht von etwa 500 bis etwa 15.000, oder etwa 500 bis etwa 10.000, beispielsweise etwa 5.000, insbesondere jedoch etwa 700 bis etwa 4.500 auf.

Das mindestens zwei Isocyanatgruppen tragende Polyurethan-Präpolymere, oder das Gemisch aus zwei oder mehr mindestens zwei Isocyanatgruppen tragenden Polyurethan-Präpolymeren, weist vorzugsweise mindestens zwei unterschiedlich gebundene Arten von Isocyanatgruppen auf, wovon mindestens eine Art eine

geringere Reaktivität gegenüber mit Isocyanaten reaktiven Gruppen aufweist als die andere Art oder die anderen Arten der Isocyanatgruppen. Isocyanatgruppen mit einer vergleichsweise geringeren Reaktivität gegenüber mit Isocyanaten reaktiven Gruppen (im Vergleich zu mindestens einer anderen im Polyurethanbindemittel vorliegenden Isocyanatgruppe) werden im folgenden Text auch als "weniger reaktive Isocyanatgruppen" bezeichnet, die entsprechende Isocyanatgruppe mit einer höheren Reaktivität gegenüber mit Isocyanatgruppen reaktiven Verbindungen wird auch als "reaktivere Isocyanatgruppe" bezeichnet.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist demnach beispielsweise ein difunktionelles Polyurethan-Präpolymere als Komponente A einsetzbar, das zwei unterschiedlich gebundene Isocyanatgruppen aufweist, wobei eine der Isocyanatgruppen eine höhere Reaktivität gegenüber mit Isocyanaten reaktiven Gruppen aufweist als die andere Isocyanatgruppe. Ein solches Polyurethan-Präpolymere ist beispielsweise aus der Umsetzung eines mindestens difunktionellen Alkohols mit zwei unterschiedlichen, beispielsweise difunktionellen, Isocyanatgruppen tragenden Verbindungen erhältlich. Das Verhältnis von OH Gruppen zu Isocyanat Gruppen beträgt bei dieser Umsetzung mindestens etwa 0,55 beispielsweise etwa 0,55 bis etwa 4. in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Umsetzung so durchgeführt, daß im Mittel jedes Molekül des difunktionellen Alkohols mit jeweils einem Molekül der unterschiedlichen Isocyanatgruppen tragenden Verbindungen reagiert.

Es ist ebenso möglich ein tri- oder höherfunktionelles Polyurethan-Präpolymere als Komponente A einzusetzen, wobei ein Molekül des Polyurethan-Präpolymeren beispielsweise eine unterschiedliche Anzahl an weniger reaktiven und reaktiveren Isocyanatgruppen aufweisen kann.

Weiterhin im Rahmen der Erfindung als Komponente A einsetzbar sind Gemische von zwei oder mehr Polyurethan-Präpolymeren. Bei den genannten Gemischen kann es sich um Polyurethan-Präpolymere handeln, bei denen einzelne Moleküle jeweils identisch gebundene Isocyanatgruppen tragen, wobei insgesamt im

Gemisch mindestens eine reaktivere und eine weniger reaktive Isocyanatgruppe vorliegen müssen. Es ist ebenso möglich, daß das Gemisch neben Molekülen, die eine oder mehrere identisch gebundene Isocyanatgruppen tragen, weitere Moleküle enthält, die sowohl eine oder mehrere identisch gebundene Isocyanatgruppen als auch eine oder mehrere verschieden gebundene Isocyanatgruppen tragen.

Die erfindungsgemäße Komponente A enthält in einer bevorzugten Ausführungsform zusätzlich zu Polyurethan-Präpolymeren als Komponente A2 noch ein mindestens difunktionelles Isocyanat, dessen Molekulargewicht geringer ist, als das Molekulargewicht der in Komponente A enthaltenen Polyurethan-Präpolymeren A1, dessen Isocyanatgruppen eine höhere Reaktivität gegenüber mit Isocyanaten reaktiven Verbindungen aufweisen als die in Komponente A1 enthaltene, weniger reaktive Art von Isocyanatgruppen.

In der Regel weist Komponente A2 ein Molekulargewicht von bis zu etwa 1000 auf, wobei Molekulargewichte von bis zu etwa 720 oder weniger, beispielsweise etwa 550, 500, 450, 400, oder darunter, bevorzugt sind. Als Komponente A1 eignen sich beispielsweise niedermolekulare Diisocyanate mit einem Molekulargewicht von bis zu etwa 300 oder die Umsetzungsprodukte di- oder höherfunktioneller Alkohole mit einer mindestens äquimolaren Menge an solchen niedermolekularen Diisocyanaten, bezogen auf die OH-Gruppen des di- oder höherfunktionellen Alkohols. Weiterhin als Komponente A1 geeignet, sind beispielsweise die Trimerisierungsprodukte difunktioneller Isocyanate, die Isocyanurate.

Das erfindungsgemäße Polyurethanbindemittel enthält höchstens etwa 5 Gew.-% der Komponente A2, bezogen auf die gesamte Komponente A.

Die erfindungsgemäße Komponente A weist vorzugsweise einen Gehalt an leichtflüchtigen, Isocyanatgruppen tragenden Monomeren, von weniger als 2 Gew.-% oder weniger als 1 Gew.-% oder bevorzugt weniger als 0,5 Gew.-% auf. Diese Grenzen gelten insbesondere für leichtflüchtige Isocyanatverbindungen, die nur ein beschränktes Gefährdungspotential für mit ihrer Verarbeitung beschäftigte

- 10 -

Personen aufweisen, beispielsweise für Isophorondiisocyanat (IPDI), Hexamethyldiisocyanat (HDI), Tetramethylxylyldiisocyanat (TMXDI) oder Cyclohexandiisocyanat. Bei bestimmten leichtflüchtigen Isocyanatverbindungen, insbesondere solchen, die ein hohes Gefährdungspotential für mit ihrer Verarbeitung beschäftigte Personen aufweisen, beträgt deren Gehalt im erfindungsgemäßen Polyurethanbindemittel bevorzugt weniger als 0,3 Gew.-% und besonders bevorzugt weniger als 0,1 Gew.-%. Zu den letztgenannten Isocyanatverbindungen gehört insbesondere Toluylendiisocyanat (TDI). In einer weiteren, bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist das Polyurethanbindemittel einen Gehalt an TDI und HDI von weniger als 0,05 Gew.-% auf.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann das erfindungsgemäße Polyurethanbindemittel zusätzlich zu den Komponenten A1 und A2 als Komponente A3 ein mindestens trifunktionelles Isocyanat enthalten.

Als mindestens trifunktionelle Isocyanate geeignet sind beispielsweise die Tri- und Oligomerisierungsprodukte der bereits oben erwähnten Polyisocyanate, wie sie unter Bildung von Isocyanuratrings durch geeignete Umsetzung von Polyisocyanaten, vorzugsweise von Diisocyanaten, erhältlich sind. Werden Oligomerisierungsprodukte eingesetzt, so eignen sich insbesondere diejenigen Oligomerisierungsprodukte mit einem Oligomerisierungsgrad von durchschnittlich etwa 3 bis etwa 5.

Zur Herstellung von Trimeren geeignete Isocyanate sind die bereits oben genannten Diisocyanate, wobei die Trimerisierungsprodukte der Isocyanate HDI, MDI oder IPDI besonders bevorzugt sind.

Ebenfalls zum Einsatz als Komponente A2 geeignet sind die polymeren Isocyanate, wie sie beispielsweise als Rückstand im Destillationssumpf bei der Destillation von Diisocyanaten anfallen. Besonders geeignet ist hierbei das polymere MDI, wie es bei der Destillation von MDI aus dem Destillationsrückstand erhältlich ist.

Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird beispielsweise Desmodur N 3300, Desmodur N 100, das IPDI-trimere Isocyanurat T 1890 (Hersteller: Bayer AG) oder Triphenylmethantriisocyanat eingesetzt werden.

Die Komponente A3 wird als Bestandteil der Komponente A vorzugsweise in einer Menge von höchstens etwa 1 bis etwa 10 Gew.-%, beispielsweise etwa 2 bis etwa 7 oder etwa 3 bis etwa 5 Gew.-%, eingesetzt.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird Komponente A durch eine mindestens zweistufige Reaktion hergestellt, bei der

- (c) in einer ersten Stufe aus einem mindestens difunktionellen Isocyanat und mindestens einer ersten Polyolkomponente ein Polyurethan-Präpolymeres hergestellt wird, wobei das NCO/OH-Verhältnis kleiner als 2 ist und im Polyurethan-Präpolymeren noch freie OH-Gruppen vorliegen,

und

- (d) in einer zweiten Stufe ein weiteres mindestens difunktionelles Isocyanat mit dem Polyurethan-Präpolymeren aus der ersten Stufe umgesetzt wird,

wobei die Isocyanatgruppen des in der zweiten Stufe zugesetzten Isocyanats eine höhere Reaktivität gegenüber mit Isocyanaten reaktiven Verbindungen aufweisen, als mindestens der überwiegende Anteil der im Polyurethan-Präpolymeren aus der ersten Stufe vorliegenden Isocyanatgruppen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird das weitere, mindestens difunktionelle Isocyanat im Überschuß, bezogen auf freie OH-Gruppen der Komponente A, zugegeben, wobei der nicht mit OH-Gruppen reagierende Anteil des weiteren mindestens difunktionellen Isocyanats Komponente A2 darstellt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird Komponente A durch eine

- 12 -

mindestens zweistufige Reaktion hergestellt, wobei

- (e) in einer ersten Stufe aus einem mindestens difunktionellen Isocyanat und mindestens einer ersten Polyolkomponente ein Polyurethan-Präpolymere hergestellt wird, wobei das NCO/OH-Verhältnis kleiner als 2 ist und im Polyurethan-Präpolymeren noch freie OH-Gruppen vorliegen,

und

- (f) in einer zweiten Stufe ein weiteres mindestens difunktionelles Isocyanat und eine weitere Polyolkomponente mit dem Polyurethan-Präpolymeren aus der ersten Stufe umgesetzt wird

wobei die Isocyanatgruppen des in der zweiten Stufe zugesetzten Isocyanats eine höhere Reaktivität gegenüber mit Isocyanaten reaktiven Verbindungen aufweisen; als mindestens der überwiegende Anteil der im Polyurethan-Präpolymeren aus der ersten Stufe vorliegenden Isocyanatgruppen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird das weitere mindestens difunktionelle Isocyanat im Überschuß, bezogen auf freie OH-Gruppen in der Komponente A und der weiteren Polyolkomponente, zugegeben, wobei der nicht mit OH-Gruppen reagierende Anteil des weiteren mindestens difunktionellen Isocyanats Komponente A2 darstellt.

Es ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt, wenn bei der Herstellung der Komponente A in der zweiten Stufe das Verhältnis OH : NCO etwa 1 bis etwa 15, beispielsweise etwa 1,5 bis etwa 12 beträgt.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung beträgt das Verhältnis OH : NCO in der zweiten Stufe etwa 1 bis etwa 2.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung beträgt in der ersten Stufe das Verhältnis OH : NCO etwa 0,55 bis etwa 4, insbesondere etwa 0,6 bis etwa 3, wobei gegebenenfalls die beschriebenen Verhältnisse für die zweite Stufe ebenfalls eingehalten werden können.

Der Begriff "Polyolkomponente" umfaßt im Rahmen des vorliegenden Textes ein einzelnes Polyol oder ein Gemisch von zwei oder mehr Polyolen, die zur Herstellung von Polyurethanen herangezogen werden können. Unter einem Polyol wird ein polyfunktioneller Alkohol verstanden, d.h. eine Verbindung mit mehr als einer OH-Gruppe im Molekül.

Als Polyolkomponente zur Herstellung der Komponente A kann eine Vielzahl von Polyolen eingesetzt werden. Beispielsweise sind dies aliphatische Alkohole mit 2 bis 4 OH-Gruppen pro Molekül. Die OH-Gruppen können sowohl primär als auch sekundär sein. Zu den geeigneten aliphatischen Alkoholen zählen beispielsweise Ethylenglykol, Propylenglykol, Butandiol-1,4, Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, Heptandiol-1,7, Octandiol-1,8 und deren höhere Homologen oder Isomeren, wie sie sich für den Fachmann aus einer schrittweisen Verlängerung der Kohlenwasserstoffkette um jeweils eine CH_2 -Gruppe oder unter Einführung von Verzweigungen in die Kohlenstoffkette ergeben. Ebenfalls geeignet sind höherfunktionelle Alkohole wie beispielsweise Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit sowie oligomere Ether der genannten Substanzen mit sich selbst oder im Gemisch aus zwei oder mehr der genannten Ether untereinander.

Weiterhin können als Polyolkomponente zur Herstellung der Komponente A die Umsetzungsprodukte niedermolekularer polyfunktioneller Alkohole mit Alkylenoxiden, sogenannte Polyether, eingesetzt werden. Die Alkylenoxide weisen vorzugsweise 2 bis 4 C-Atome auf. Geeignet sind beispielsweise die Umsetzungsprodukte von Ethylenglykol, Propylenglykol, den isomeren Butandiolen oder Hexandiolen mit Ethylenoxid, Propylenoxid oder Butylenoxid, oder Gemischen aus zwei oder mehr davon. Ferner sind auch die Umsetzungsprodukte polyfunktioneller Alkohole, wie Glycerin, Trimethylethan oder Trimethylolpropan, Pentaerythrit oder Zuckeralkohole, oder Gemischen aus zwei oder mehr davon, mit den genannten Alkylenoxiden zu Polyetherpolyolen geeignet. Besonders geeignet sind Polyetherpolyole mit einem Molekulargewicht von etwa 100 bis etwa 10.000, vorzugsweise von etwa 200 bis etwa 5.000. Ganz besonders bevorzugt ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung Polypropylenglykol mit einem

Molekulargewicht von etwa 300 bis etwa 2.500. Ebenfalls als Polyolkomponente zur Herstellung der Komponente A geeignet sind Polyetherpolyole, wie sie beispielsweise aus der Polymerisation von Tetrahydrofuran entstehen.

Die Polyether werden in dem Fachmann bekannter Weise durch Umsetzung der Startverbindung mit einem reaktiven Wasserstoffatom mit Alkylenoxiden, beispielsweise Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Styroloxid, Tetrahydrofuran oder Epichlorhydrin oder Gemischen aus zwei oder mehr davon, umgesetzt.

Geeignete Startverbindungen sind beispielsweise Wasser, Ethylenglykol, Propylenglykol-1,2 oder -1,3, Butylenglykol-1,4 oder -1,3 Hexandiol-1,6, Octandiol-1,8, Neopentylglykol, 1,4-Hydroxymethylcyclohexan, 2-Methyl-1,3-propandiol, Glycerin, Trimethylolpropan, Hexantriol-1,2,6, Butantriol-1,2,4 Trimethylethan, Pentaerythrit, Mannitol, Sorbitol, Methylglykoside, Zucker, Phenol, Isononylphenol, Resorcin, Hydrochinon, 1,2,2- oder 1,1,2-Tris-(hydroxyphenyl)-ethan, Ammoniak, Methylamin, Ethylendiamin, Tetra- oder Hexamethylenamin, Triethanolamin, Anilin, Phenylendiamin, 2,4- und 2,6-Diaminotoluol und Polyphenylpolymethylenpolyamine, wie sie sich durch Anilin-Formaldehydkondensation erhalten lassen, oder Gemische aus zwei oder mehr davon.

Ebenfalls zum Einsatz als Polyolkomponente geeignet sind Polyether, die durch Vinylpolymere modifiziert wurden. Derartige Produkte sind beispielsweise erhältlich, indem Styrol- oder Acrylnitril, oder deren Gemisch, in der Gegenwart von Polyethern polymerisiert werden.

Ebenfalls als Polyolkomponente für die Herstellung von Komponente A geeignet, sind Polyesterpolyole mit einem Molekulargewicht von etwa 200 bis etwa 10.000. So können beispielsweise Polyesterpolyole verwendet werden, die durch Umsetzung von niedermolekularen Alkoholen, insbesondere von Ethylenglykol, Diethylenglykol, Neopentylglykol, Hexandiol, Butandiol, Propylenglykol, Glycerin oder Trimethylolpropan mit Caprolacton entstehen. Ebenfalls als polyfunktionelle Alkohole zur Herstellung von Polyesterpolyolen geeignet sind 1,4-Hydroxymethylcyclohexan, 2-Methyl-1,3-propandiol, Butantriol-1,2,4,

Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Polyethylenglykol, Dipropylenglykol, Polypropylenglykol, Dibutylenglykol und Polybutylenglykol.

Weitere geeignete Polyesterpolyole sind durch Polykondensation herstellbar. So können difunktionelle und/oder trifunktionelle Alkohole mit einem Unterschuß an Dicarbonsäuren und/oder Tricarbonsäuren, oder deren reaktiven Derivaten, zu Polyesterpolyolen kondensiert werden. Geeignete Dicarbonsäuren sind beispielsweise Adipinsäure oder Bernsteinsäure und ihre höhere Homologen mit bis zu 16 C-Atomen, ferner ungesättigte Dicarbonsäuren wie Maleinsäure oder Fumarsäure sowie aromatische Dicarbonsäuren, insbesondere die isomeren Phthalsäuren, wie Phthalsäure, Isophthalsäure oder Terephthalsäure. Als Tricarbonsäuren sind beispielsweise Zitronensäure oder Trimellithsäure geeignet. Die genannten Säuren können einzeln oder als Gemische aus zwei oder mehr davon eingesetzt werden. Im Rahmen der Erfindung besonders geeignet sind Polyesterpolyole aus mindestens einer der genannten Dicarbonsäuren und Glycerin, welche einen Restgehalt an OH-Gruppen aufweisen. Besonders geeignete Alkohole sind Hexandiol, Ethylenglykol, Diethylenglykol oder Neopentylglykol oder Gemische aus zwei oder mehr davon. Besonders geeignete Säuren sind Isophthalsäure oder Adipinsäure oder deren Gemisch.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugt als Polyolkomponente zur Herstellung der Komponente A eingesetzte Polyole sind beispielsweise Dipropylenglykol und/oder Polypropylenglykol mit einem Molekulargewicht von etwa 400 bis etwa 2500, sowie Polyesterpolyole, bevorzugt Polyesterpolyole erhältlich durch Polykondensation von Hexandiol, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Dipropylenglykol oder Neopentylglykol oder Gemischen aus zwei oder mehr davon und Isophthalsäure oder Adipinsäure, oder deren Gemische.

Polyesterpolyole mit hohem Molekulargewicht umfassen beispielsweise die Umsetzungsprodukte von polyfunktionellen, vorzugsweise difunktionellen Alkoholen (gegebenenfalls zusammen mit geringen Mengen an trifunktionellen Alkoholen) und polyfunktionellen, vorzugsweise difunktionellen Carbonsäuren. Anstatt freier

- 16 -

Polycarbonsäuren können (wenn möglich) auch die entsprechenden Polycarbonsäureanhydride oder entsprechende Polycarbonsäureester mit Alkoholen mit vorzugsweise 1 bis 3 C-Atomen eingesetzt werden. Die Polycarbonsäuren können aliphatisch, cycloaliphatisch, aromatisch oder heterocyclisch oder beides sein. Sie können gegebenenfalls substituiert sein, beispielsweise durch Alkylgruppen, Alkenylgruppen, Ethergruppen oder Halogene. Als Polycarbonsäuren sind beispielsweise Bernsteinsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Trimellithsäure, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Endomethylen-tetrahydrophthalsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Dimerfettsäure oder Trimerfettsäure oder Gemische aus zwei oder mehr davon geeignet. Gegebenenfalls können untergeordnete Mengen an monofunktionellen Fettsäuren im Reaktionsgemisch vorhanden sein.

Die Polyester können gegebenenfalls einen geringen Anteil an Carboxylendgruppen aufweisen. Aus Lactonen, beispielsweise ϵ -Caprolacton oder Hydroxycarbonsäuren, beispielsweise ω -Hydroxycaprinsäure, erhältliche Polyester, können ebenfalls eingesetzt werden.

Ebenfalls als Polyolkomponente geeignet sind Polyacetale. Unter Polyacetalen werden Verbindungen verstanden, wie sie aus Glykolen, beispielsweise Diethylenglykol oder Hexandiol oder deren Gemisch mit Formaldehyd erhältlich sind. Im Rahmen der Erfindung einsetzbare Polyacetale können ebenfalls durch die Polymerisation cyclischer Acetale erhalten werden.

Weiterhin als Polyole zur Herstellung der Komponenten A geeignet sind Polycarbonate. Polycarbonate können beispielsweise durch die Reaktion von Diolen, wie Propylenglykol, Butandiol-1,4 oder Hexandiol-1,6, Diethylenglykol, Triethylenglykol oder Tetraethylenglykol oder Gemischen aus zwei oder mehr davon mit Diarylcarbonaten, beispielsweise Diphenylcarbonat, oder Phosgen, erhalten

werden.

Ebenfalls als Polyolkomponente zur Herstellung der Komponenten A geeignet, sind OH-Gruppen tragende Polyacrylate. Diese Polyacrylate sind beispielsweise erhältlich durch die Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren, die eine OH-Gruppe tragen. Solche Monomeren sind beispielsweise durch die Veresterung von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und difunktionellen Alkoholen, wobei der Alkohol in der Regel in einem leichten Überschuß vorliegt, erhältlich. Hierzu geeignete ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren sind beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure oder Maleinsäure. Entsprechende OH-Gruppen tragende Ester sind beispielsweise 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, 3-Hydroxypropylacrylat oder 3-Hydroxypropylmethacrylat oder Gemische aus zwei oder mehr davon.

Die zur Herstellung der Komponente A geeigneten Polyole können eine OH-Zahl von etwa 90 bis etwa 300, beispielsweise etwa 100 bis etwa 260 oder etwa 130 bis etwa 250 aufweisen.

Zur Herstellung der gesamten Komponente A wird die entsprechende Polyolkomponente jeweils mit einem mindestens difunktionellen Isocyanat umgesetzt. Als mindestens difunktionelles Isocyanat kommt sowohl zur Herstellung der Komponente A grundsätzlich jedes Isocyanat mit mindestens zwei Isocyanatgruppen in Frage, in der Regel sind jedoch im Rahmen der vorliegenden Erfindung Verbindungen mit zwei bis vier Isocyanatgruppen, insbesondere mit zwei Isocyanatgruppen, bevorzugt.

Nachfolgend werden mindestens difunktionelle Isocyanate beschrieben, die als das mindestens difunktionelle Isocyanat zur Herstellung der Komponenten A geeignet sind.

- 18 -

Beispielsweise sind dies: Ethylendiisocyanat, 1,4-Tetramethylendiisocyanat, 1,6-Hexamethylendiisocyanat (HDI), Cyclobutan-1,3-diisocyanat, Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat sowie Gemische aus zwei oder mehr davon, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (Isophorondiisocyanat, IPDI), 2,4- und 2,6-Hexahydrotoluylendiisocyanat, Tetramethylxylylendiisocyanat (TMXDI), 1,3- und 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,4- oder 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI), Diphenylmethan-2,4'-diisocyanat, Diphenylmethan-2,2'-di-isocyanat oder Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (Isocyanate der MDI-Reihe) oder Gemische aus zwei oder mehr der genannten Diisocyanate.

Ebenso im Sinne der vorliegenden Erfindung als Isocyanate zur Herstellung der Komponente A geeignet sind drei- oder höherwertige Isocyanate, wie sie beispielsweise durch Oligomerisierung von Diisocyanaten erhältlich sind. Beispiele für solche drei- und höherwertigen Polyisocyanate sind die Triisocyanurate von HDI oder IPDI oder deren Gemische oder deren gemischte Triisocyanurate.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden zur Herstellung der Komponente A Diisocyanate eingesetzt, die zwei Isocyanatgruppen mit unterschiedlicher Reaktivität aufweisen. Beispiele für solche Diisocyanate sind 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI) und Isophorondiisocyanat (IPDI). Bei solchen nicht symmetrischen Diisocyanaten reagiert in der Regel eine Isocyanatgruppe deutlich schneller mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen, beispielsweise OH-Gruppen, während die verbleibende Isocyanatgruppe vergleichsweise reaktionsträge ist. In einer bevorzugten Ausführungsform wird daher zur Herstellung der Komponente A ein monocyclisches, nicht-symmetrisches Diisocyanat eingesetzt, das über zwei Isocyanatgruppen der beschriebenen, unterschiedlichen Reaktivität verfügt.

Besonders bevorzugt ist zur Herstellung der Komponente A der Einsatz von 2,4- oder 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI) oder einem Gemisch der beiden Isomeren, insbesondere jedoch der Einsatz von reinem 2,4-TDI.

Die Herstellung der Komponente B erfolgt unter Verwendung eines mindestens difunktionellen Isocyanats, das gewährleistet, daß zumindest der überwiegende Anteil der nach Abschluß der Umsetzung mit der Polyolkomponente verbleibenden Isocyanatgruppen der Komponente B reaktiver ist als der überwiegende Anteil der in Komponente A vorliegenden Isocyanatgruppen. Vorzugsweise werden zur Herstellung der Komponente B difunktionelle Isocyanate eingesetzt, deren Isocyanatgruppen eine weitgehend identische Reaktivität aufweisen. Insbesondere sind dies die symmetrischen Isocyanate, wobei die symmetrischen, aromatischen difunktionellen Isocyanate bevorzugt sind. Ganz besonders bevorzugt zur Herstellung der Komponente B sind die bicyclischen, aromatischen, symmetrischen Diisocyanate der Diphenylmethanreihe, insbesondere MDI.

Eine Polyurethanzusammensetzung mit den erfindungsgemäßen Vorteilen kann prinzipiell auf beliebige Weise hergestellt werden. Als besonders vorteilhaft haben sich jedoch zwei Verfahren erwiesen, die nachfolgend beschrieben werden.

Es ist beispielsweise möglich, das Polyurethanbindemittel direkt durch die Herstellung der Komponente A, mit einer nachträglichen Zugabe der Komponente A1 zu erzeugen.

Es ist jedoch ebenfalls möglich, die als Komponente A2 gewünschte Verbindung schon bei der Herstellung der Komponente A einzusetzen und in einem solchen Überschuß zuzugeben, daß der gewünschte Endgehalt an Komponente A2 erreicht wird.

Komponente A läßt sich also beispielsweise in zwei Stufen herstellen, wobei

- c) in einer ersten Stufe aus einem mindestens difunktionellen Isocyanat und mindestens einer Polyolkomponente ein erstes Reaktionsprodukt hergestellt wird
- und
- d) in einer zweiten Stufe ein weiteres mindestens difunktionelles Isocyanat, oder ein weiteres mindestens difunktionelles Isocyanat und

- 20 -

eine weitere Polyolkomponente, in Gegenwart des ersten Reaktionsproduktes umgesetzt wird,

wobei der überwiegende Anteil der nach Abschluß der ersten Stufe vorliegenden Isocyanatgruppen eine geringere Reaktivität gegenüber mit Isocyanaten reaktiven Gruppen, insbesondere gegenüber OH-Gruppen, aufweist als die Isocyanatgruppen des in der zweiten Stufe zugesetzten mindestens difunktionellen Isocyanats. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung beträgt in der zweiten Stufe das Verhältnis OH : NCO etwa 0,2 bis etwa 0,8.

Als eine weitere Polyolkomponente können prinzipiell alle schon im Rahmen dieses Textes genannten Polyolkomponenten eingesetzt werden.

Es ist vorteilhaft, wenn in der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens das Verhältnis OH : NCO weniger als 1 beträgt. Das Verhältnis von OH-Gruppen zu Isocyanatgruppen beträgt in einer bevorzugten Ausführungsform in der ersten Stufe etwa 0,4 bis etwa 0,7, insbesondere mehr als 0,5 bis etwa 0,7.

Die Umsetzung einer Polyolkomponente mit dem mindestens difunktionellen Isocyanat in einer ersten Stufe kann in jeder dem Fachmann bekannten Weise nach den allgemeinen Regeln der Polyurethanherstellung erfolgen. Die Umsetzung kann beispielsweise in Gegenwart von Lösemitteln erfolgen. Als Lösemittel sind grundsätzlich alle üblicherweise in der Polyurethanchemie benutzten Lösemittel verwendbar, insbesondere Ester, Ketone, halogenierte Kohlenwasserstoffe, Alkane, Alkene und aromatische Kohlenwasserstoffe. Beispiele für solche Lösemittel sind Methylchlorid, Trichlorethylen, Toluol, Xylol, Butylacetat, Amylacetat, Isobutylacetat, Methylisobutylketon, Methoxybutylacetat, Cyclohexan, Cyclohexanon, Dichlorbenzol, Diethylketon, Di-isobutylketon, Dioxan, Ethylacetat, Ethylenglykolmonobutyletheracetat, Ethylenglykolmonoethylacetat, 2-Ethylhexylacetat, Glykoldiacetat, Heptan, Hexan, Isobutylacetat, Isooctan, Isopropylacetat, Methylethylketon, Tetrahydrofuran oder Tetrachlorethylen oder Mischungen aus zwei oder mehr der genannten Lösemittel.

Wenn die Reaktionskomponenten selbst flüssig sind oder wenigstens eine oder mehrere der Reaktionskomponenten eine Lösung oder Dispersion weiterer, nicht ausreichend flüssiger Reaktionskomponenten bilden, so kann auf den Einsatz von Lösemitteln ganz verzichtet werden. Eine solche lösemittelfreie Reaktion ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt.

Zur Durchführung der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Polyol, gegebenenfalls zusammen mit einem geeigneten Lösemittel, in einem geeigneten Gefäß vorgelegt und gemischt. Anschließend erfolgt unter Fortführung des Mischens die Zugabe des mindestens difunktionellen Isocyanats. Zur Beschleunigung der Reaktion wird üblicherweise die Temperatur erhöht. In der Regel wird auf etwa 40 bis etwa 80°C temperiert. Die einsetzende, exotherme Reaktion sorgt anschließend für ein Ansteigen der Temperatur. Die Temperatur des Ansatzes wird bei etwa 70 bis etwa 110°C beispielsweise bei etwa 85 bis 95°C oder insbesondere bei etwa 75 bis etwa 85°C gehalten, gegebenenfalls erfolgt die Einstellung der Temperatur durch geeignete äußere Maßnahmen, beispielsweise Heizen oder Kühlen.

Gegebenenfalls können zur Beschleunigung der Reaktion in der Polyurethanchemie übliche Katalysatoren zum Reaktionsgemisch zugesetzt werden. Bevorzugt ist die Zugabe von Dibutylzinndilaurat oder Diazabicyclooctan (DABCO). Wenn ein Katalysatoreinsatz gewünscht ist, wird der Katalysator in der Regel in eine Menge von etwa 0,005 Gew.-% oder etwa 0,01 Gew.-% bis etwa 0,2 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Ansatz, dem Reaktionsgemisch zugegeben.

Die Reaktionsdauer für die erste Stufe hängt von der eingesetzten Polyolkomponente, vom eingesetzten mindestens difunktionellen Isocyanat, von der Reaktionstemperatur sowie vom gegebenenfalls vorhandenen Katalysator ab. Üblicherweise beträgt die Gesamtreaktionsdauer etwa 30 Minuten bis etwa 20 Stunden.

Vorzugsweise wird als das mindestens difunktionelle Isocyanat in der ersten Stufe Isophorondiisocyanat (IPDI), Tetramethylxylylendiisocyanat (TMXDI), hydriertes

- 22 -

Diphenylmethandiisocyanat (MDI_{H12}) oder Toluylendiisocyanat (TDI) oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon eingesetzt.

Zur Durchführung der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens wird im Gemisch mit der in der ersten Stufe erhaltenen Komponente A mindestens ein weiteres mindestens difunktionelles Isocyanat, gegebenenfalls mit einer weiteren Polyolkomponente oder einem Gemisch aus zwei oder mehr weiteren Polyolkomponenten umgesetzt. Als Bestandteil der weiteren Polyolkomponente oder des Gemischs aus zwei oder mehr weiteren Polyolkomponenten kann dabei jedes Polyol aus der Gruppe der im Laufe dieses Textes oben stehend aufgezählten Polyole oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon, eingesetzt werden. Vorzugsweise wird jedoch im Rahmen der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens als Polyolkomponente ein Polypropylenglykol mit einem Molekulargewicht von etwa 400 bis etwa 2500, oder ein Polyesterpolyol mit mindestens einem hohen, insbesondere einem überwiegenden Anteil an aliphatischen Dicarbonsäuren, oder ein Gemisch dieser Polyole eingesetzt.

Als mindestens difunktionelles Isocyanat wird in der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens mindestens ein Polyisocyanat eingesetzt, dessen Isocyanatgruppen eine höhere Reaktivität aufweisen als die Mehrzahl der sich im Präpolymeren befindlichen Isocyanatgruppen. Das heißt, es können im Präpolymeren durchaus noch reaktive Isocyanatgruppen vorliegen, die vom ursprünglich zur Herstellung der Komponente A eingesetzten mindestens difunktionellen Isocyanat stammen, erfindungswesentlich ist in diesem Zusammenhang lediglich, daß der überwiegende Anteil der in der Komponente A befindlichen Isocyanatgruppen eine geringere Reaktivität aufweist als die Isocyanatgruppen des weiteren mindestens difunktionellen Isocyanats A1, das gegebenenfalls in der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens zugegeben wird.

Als das weitere mindestens difunktionelle Isocyanat wird vorzugsweise ein bicyclisches, aromatisches, symmetrisches Diisocyanat eingesetzt. Zu den

- 23 -

bicyclischen Isocyanaten gehören beispielsweise die Diisocyanate der Diphenylmethan-Reihe, insbesondere das 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat, 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat und 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat. Unter den genannten Diisocyanaten ist der Einsatz von Diphenylmethandiisocyanat, insbesondere 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, als das weitere mindestens difunktionelle Isocyanat im Rahmen der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens besonders bevorzugt.

Das weitere mindestens difunktionelle Isocyanat wird in der zweiten Stufe in einer Menge von etwa 0,1 bis etwa 5 Gew.-%, vorzugsweise etwa 1 bis etwa 3 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponente A, eingesetzt.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Komponente A1 in einer solchen Menge zugegeben, daß die gesamte Komponente A einen Gehalt an Isocyanatgruppen von etwa 2 bis etwa 8. Gew.-%, beispielsweise etwa 3,5 bis etwa 6,5 Gew.-%, aufweist.

Die erfindungsgemäße Komponente A läßt sich jedoch ebenso durch Mischen einzelner Komponenten C, D und E herstellen, wobei

- e) als Komponente C ein Isocyanatgruppen tragendes Polyurethan-Präpolymere, erhältlich durch Umsetzung einer Polyolkomponente mit einem mindestens difunktionellen Isocyanat,
 - f) als Komponente D ein weiteres Isocyanatgruppen tragendes Polyurethan-Präpolymere, erhältlich durch Umsetzung einer Polyolkomponente mit einem weiteren mindestens difunktionellen Isocyanat, dessen Isocyanatgruppen eine höhere Reaktivität gegenüber mit Isocyanaten reaktiven Gruppen aufweisen als die Isocyanatgruppen der Komponente C
- und
- g) als Komponente E ein weiteres mindestens difunktionelles Isocyanat, dessen Molekulargewicht geringer ist als das der Komponenten C und D, und dessen Isocyanatgruppen eine höhere Reaktivität gegenüber

- 24 -

mit Isocyanaten reaktiven Gruppen aufweisen als die Isocyanatgruppen der Komponente C,

eingesetzt wird, wobei die Menge der Komponente E so bemessen wird, daß nach Abschluß des Mischungsvorgangs und nach Beendigung aller zwischen den Komponenten C, D und E gegebenenfalls ablaufenden Reaktionen etwa 2 bis etwa 8 Gew.-%, insbesondere etwa 3,5 bis etwa 6,5 Gew.-% an Komponente E im Polyurethanbindemittel vorliegen.

Unter "allen zwischen den Komponenten C, D und E gegebenenfalls ablaufenden Reaktionen" werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Reaktionen von Isocyanatgruppen mit funktionellen Gruppen verstanden, die gegenüber Isocyanaten reaktive Wasserstoffatome aufweisen. Insbesondere, wenn beispielsweise die Komponenten C oder D, oder C und D, noch freie OH-Gruppen aufweisen, führt die Zugabe der Komponente E in der Regel zu einer Reaktion der Isocyanatgruppen der Komponente E mit den freien OH-Gruppen. Daraus resultiert eine Verminderung des Gehalts an Komponente E. Demnach muß, wenn Reaktionen zu erwarten sind, die zu einer Verminderung des Anteils an Komponente E führen können, die Komponente E in einer solchen Menge zugegeben werden, daß nach Abschluß aller dieser Reaktionen die geforderte Menge an Komponente E im Polyurethanbindemittel vorliegt.

Als Polyolkomponente zur Herstellung der Komponenten C und D im Rahmen der erfindungsgemäßen Verfahrens können alle oben beschriebenen Polyole und Gemische aus zwei oder mehr der genannten Polyole, eingesetzt werden. Insbesondere die Polyolkomponenten, die zur Herstellung der Komponente A im Rahmen dieses Textes als besonders geeignet genannt wurden, werden vorzugsweise auch im Rahmen der erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzt.

Für das als Komponente E einzusetzende, mindestens difunktionelles Isocyanat, dessen Molekulargewicht geringer ist als das der Komponenten C und D, und dessen Isocyanatgruppen eine höhere Reaktivität aufweisen als die

Isocyanatgruppen der Komponente C, gelten die Ausführungen zu Komponente A2 analog.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann im Anschluß an die bereits beschriebenen beiden Stufen noch ein weiteres, mindestens trifunktionelles Isocyanat als Komponente F zugegeben werden. Als mindestens trifunktionelle Isocyanate geeignet sind die bereits weiter oben beschriebenen Polyisocyanate mit mindestens drei NCO-Gruppen bzw. die Tri- und Polymerisierungsprodukte der oben angegebenen difunktionellen Isocyanate.

Die erfindungsgemäße Komponente A und die daraus erfindungsgemäß hergestellten Polyurethanzusammensetzungen zeichnen sich insbesondere dadurch aus, daß sie einen äußerst geringen Gehalt an leichtflüchtigen, Isocyanatgruppen tragenden Monomeren aufweisen, der weniger als 2 Gew.-%, oder weniger als 1 Gew.-%, weniger als 0,5 Gew.-% und insbesondere weniger als etwa 0,1 Gew.-% beträgt. Es ist dabei besonders hervorzuheben, daß das erfindungsgemäße Verfahren ohne separate Verfahrensschritte zur Entfernung leichtflüchtiger Diisocyanatkomponenten auskommt.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethanzusammensetzung wird neben der Komponente A weiterhin als Komponente B ein Härter eingesetzt.

Als Komponente B wird vorzugsweise mindestens eine Verbindung mit mindestens zwei gegenüber den Isocyanatgruppen der Komponente A reaktionsfähigen funktionellen Gruppen eingesetzt. Die in Komponente B zum Einsatz kommenden Verbindungen weisen in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ein Molekulargewicht von bis zu etwa 2.500 auf. Als gegenüber den Isocyanatgruppen der Komponente F reaktionsfähige funktionellen Gruppen eignen sich insbesondere Aminogruppen, Mercaptogruppen oder OH-Gruppen, wobei Verbindungen, die in Komponente B einsetzbar sind, Aminogruppen, Mercaptogruppen oder OH-Gruppen jeweils ausschließlich, oder im Gemisch aufweisen können, solange die geforderte Funktionalität erfüllt ist.

Die OH-Zahl der als Komponente B eingesetzten Polyole beträgt etwa 90 bis etwa 350, beispielsweise etwa 100 bis etwa 300, beispielsweise etwa 130 bis etwa 250.

Die Funktionalität der in Komponente B einsetzbaren Verbindungen beträgt in der Regel mindestens etwa zwei. Gegebenenfalls kann Komponente B einen Anteil an höherfunktionellen Verbindungen aufweisen, beispielsweise mit einer Funktionalität von drei, vier oder mehr. Die gesamte (durchschnittliche) Funktionalität der Komponente G beträgt beispielsweise etwa zwei (z.B. wenn nur difunktionelle Verbindungen als Komponente B eingesetzt werden), oder mehr, beispielsweise etwa 2,1, 2,2, 2,5, 2,7, oder 3. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist Komponente B eine Funktionalität von etwa 2,0 bis etwa 2,1 auf, beispielsweise etwa 2,01, 2,03, 2,05, 2,07 oder 2,09.

Vorzugsweise enthält Komponente B ein mindestens zwei OH-Gruppen tragendes Polyol. Zum Einsatz in Komponente B sind alle im Rahmen des vorliegenden Textes erwähnten Polyole geeignet, sofern sie das einschränkende Kriterium der Obergrenze des Molekulargewichts erfüllen.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird als Komponente B ein Gemisch aus zwei oder mehr Polyolen eingesetzt, wobei das Gemisch mindestens einen Polyester enthält. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird als Komponente B ein Gemisch eingesetzt, das mindestens einen Polyether enthält. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird als Komponente B ein Gemisch eingesetzt, das mindestens einen Polyester, mindestens einen difunktionellen Polyether und mindestens einen trifunktionellen Polyether enthält.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird als Komponente B ein Gemisch aus 0 – 80 Gew.-% Polyester, 0 bis 10 Gew.-% trifunktionellem Polyether, 10 bis 80 Gew.-% difunktionellem Polyether mit einem Molekulargewicht

(M_w) von mindestens etwa 1000 und 10 bis 80 Gew.-% difunktionellem Polyether mit einem Molekulargewicht (M_w) von höchstens etwa 800 eingesetzt.

Komponente B wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung in einer Menge eingesetzt, daß das Verhältnis von Isocyanatgruppen der Komponente A zu mit Isocyanatgruppen der Komponente A reaktionsfähigen, funktionellen Gruppen in Komponente B größer als etwa 0,75 und kleiner als etwa 1,15. In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung beträgt das Verhältnis mehr als etwa 1 bis etwa 1,15, insbesondere etwa 1,01 bis etwa 1,1.

Die erfindungsgemäße Polyurethanzusammensetzung weist in der Regel direkt nach dem Vermischen der Komponenten A und B eine Viskosität von etwa 1.000 bis etwa 5.000 mPas, insbesondere etwa 1.500 bis etwa 3.000 mPas (Brookfield RVT D, Spindel 27, 70°C) auf.

Gegebenenfalls kann die erfindungsgemäße Polyurethanzusammensetzung noch Zusatzstoffe enthalten. Die Zusatzstoffe können an der gesamten Zusammensetzung einen Anteil von bis zu etwa 10 Gew.-% aufweisen.

Zu den im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbaren Zusatzstoffen zählen beispielsweise Weichmacher, Stabilisatoren, Antioxidantien, Farbstoffe, Photostabilisatoren oder Füllstoffe.

Als Weichmacher werden beispielsweise Weichmacher auf Basis von Phthalsäure eingesetzt, insbesondere Dialkylphthalate, wobei als Weichmacher Phthalsäureester bevorzugt sind, die mit einem etwa 6 bis etwa 12 Kohlenstoffatomen aufweisenden, linearen Alkanol verestert wurden. Besonders bevorzugt ist hierbei das Dioctylphthalat.

Ebenfalls als Weichmacher geeignet sind Benzoatweichmacher, beispielsweise Sucrosebenzoat, Diethylenglykoldibenzoat und/oder Diethylenglykolbenzoat, bei dem etwa 50 bis etwa 95% aller Hydroxylgruppen verestert worden sind, Phosphat-

- 28 -

Weichmacher, beispielsweise t-Butylphenyldiphenylphosphat, Polyethylenglykole und deren Derivate, beispielsweise Diphenylether von Poly(ethylenglykol), flüssige Harzderivate, beispielsweise der Methylester von hydriertem Harz, pflanzliche und tierische Öle, beispielsweise Glycerinester von Fettsäuren und deren Polymerisationsprodukte.

Zu den im Rahmen der Erfindung als Zusatzstoffe einsetzbaren Stabilisatoren oder Antioxidantien, zählen gehinderte Phenole hohen Molekulargewichts (M_n), polyfunktionelle Phenole und schwefel- und phosphorhaltige Phenole. Im Rahmen der Erfindung als Zusatzstoffe einsetzbare Phenole sind beispielsweise 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)benzol; Pentaerythritetrakis-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat; n-Octa-decyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat; 4,4-Methylenbis(2,6-di-tert-butyl-phenol); 4,4-Thiobis(6-tert-butyl-o-cresol); 2,6-Di-tert-butylphenol; 6-(4-Hydroxyphenoxy)-2,4-bis(n-octylthio)-1,3,5-triazin; Di-n-Octadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate; 2-(n-Octylthio)ethyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoat; und Sorbithexa[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat].

Als Photostabilisatoren sind beispielsweise diejenigen geeignet, die unter dem Namen Thinuvin® (Hersteller: Ciba Geigy) im Handel erhältlich sind.

Weitere Zusatzstoffe können in die erfindungsgemäßen Klebstoffe mitaufgenommen werden um bestimmte Eigenschaften zu variieren. Darunter können beispielsweise Farbstoffe wie Titandioxid, Füllstoffe wie Talkum, Ton und dergleichen sein. Gegebenenfalls können in den erfindungsgemäßen Klebstoffen geringe Mengen an thermoplastischen Polymeren oder Copolymeren vorliegen, beispielsweise Ethylenvinylacetat (EVA), Ethylenacrylsäure, Ethylenmethacrylat und Ethylen-n-butylacrylatcopolymere, die dem Klebstoff gegebenenfalls zusätzliche Flexibilität, Zähigkeit und Stärke verleihen. Es ist ebenfalls möglich, und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt, bestimmte hydrophile Polymere zuzugeben, beispielsweise Polyvinylalkohol, Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Polyvinylmethylether, Polyethylenoxid, Polyvinylpyrrolidon, Polyethyloxazoline oder

Stärke oder Celluloseester, insbesondere die Acetate mit einem Substitutionsgrad von weniger als 2,5, welche die Benetzbarkeit der Klebstoffe erhöhen.

Außerdem können die erfindungsgemäßen Klebstoffe Tackifierharze enthalten. Geeignete Tackifierharze sind beispielsweise Kohlenwasserstoffharze, insbesondere C5- oder C9-Harze oder mit C5-Harzen modifizierte C9-Harze. Weiterhin zum Einsatz als Tackifierharze geeignet sind Harze auf Basis reiner Kohlenwasserstoffmonomere, beispielsweise Harze wie sie aus der Polymerisation von Mischungen aus Styrol, α -Methylstyrol und Vinyltoluol erhältlich sind. Die genannten Kohlenwasserstoffharze können teilhydriert oder vollhydriert sein.

Ebenfalls zum Einsatz als Tackifierharze geeignet sind Naturharze wie Balsamharz wie es beispielsweise aus Bäumen gewonnen wird, oder Tallharz, das bei der Papierherstellung anfällt. Die Naturharze können in der oben genannten Form als Tackifierharze eingesetzt werden, es ist jedoch ebenso möglich, die genannten Harze nach Veresterung mit entsprechenden polyfunktionellen Alkoholen als Pentaerythritester, Glycerinester, Diethylenglykolester, Triethylenglykolester oder Methylester einzusetzen.

Ebenso als Tackifierharze geeignet sind die Polyterpenharze. Terpene fallen bei der Trennung von Harzsäuren von deren natürlichen Lösemitteln an und lassen sich zu Polyterpenharzen polymerisieren. Ebenfalls zum Einsatz als Tackifierharze geeignet sind die durch Phenolmodifizierung aus Polyterpenharzen gewinnbaren Terpenphenolharze.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung einer Polyurethanzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, bei dem mindestens zwei Komponenten A und B miteinander zur Reaktion gebracht werden, wobei

- g) als Komponente A mindestens ein Polyurethan Präpolymere eingesetzt wird, das durch Umsetzung mindestens einer Polyolkomponente mit mindestens zwei mindestens difunktionellen

- 30 -

unterschiedlichen Isocyanaten erhältlich ist und

- h) als Komponente B ein mindestens difunktioneller Härter eingesetzt wird, der pro Molekül mindestens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähige funktionelle Gruppe aufweist,

und das Verhältnis von Isocyanatgruppen zu gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen funktionellen Gruppen größer als etwa 0,75 und kleiner als etwa 1,15 ist.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft die Verwendung einer erfindungsgemäßen Polyurethanzusammensetzung als Haftklebstoff, insbesondere als Haftklebstoff in der Verpackungsindustrie zur laminierten Beschichtung von Substraten, z.B. Kartonagen, zur Beschichtung von Papier, beispielsweise zur Herstellung von Selbstklebeetiketten, zur Beschichtung von Folien und Verbundmaterialien, beispielsweise zur Herstellung wiederverschließbarer Verpackungen sowie als Kaschierklebstoff.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft wiederverschließbare Verpackungen, die unter Verwendung einer erfindungsgemäßen Polyurethanzusammensetzung hergestellt wurden.

Die Erfindung wird nachfolgend durch Beispiele erläutert, die jedoch keine beschränkende Wirkung ausüben.

Beispiele

Liste der benutzten Abkürzungen:

- DPG = Dipropylenglykol
PPG1 = Polypropylenglykol, OH-Zahl etwa 109
PPG2 = Polypropylenglykol, OH-Zahl etwa 250
PPG3 = mit TMP gestartetes Polypropylenglykol, OH-Zahl etwa 256

- 31 -

TDI	=	Toluylendiisocyanat (2,4-Isomer)
MDI	=	4,4'-Diphenylmethandiisocyanat
PE1	=	Polyester auf Basis Isophthalsäure/Phthalsäure/Adipinsäure/Diethylenglykol/ Neopentylglykol/Dipropylenglykol im Gewichtsverhältnis von etwa 3:2:50:30:5:20, OH-Zahl etwa 130
PE2	=	Polyester auf Basis Isophthalsäure/Phthalsäure/Adipinsäure/Diethyl- englykol/Propylenglykol im Gewichtsverhältnis von etwa 30:10:20:30:10
NCO	=	Isocyanatgruppengehalt
MV	=	Mischungsverhältnis
VH	=	Verbundhaftung
SNH	=	Siegelnahthaftung
LDPE	=	Polyethylenfolie aus LDPE, Dicke: ca. 30µm, Fa. M&W
PET ₁₂	=	Polyethylenterephthalatfolie, Dicke: ca. 12µm, Fa. Mitsubishi
PETP ₁₂	=	gestreckte Polyethylenterephthalatfolie, bedruckt, Dicke: ca. 12µm, Fa. Mitsubishi
PE _{KO88}	=	LLDPE/LDPE-Blend, Dicke: ca. 70µm, Fa. Mildenberger und Willing

Für die Beispiele 1 bis 12 wurden die Komponenten A und B wie im Text angegeben hergestellt. Harz 1 dient Vergleichszwecken.

Folgende Komponenten A kamen zum Einsatz:

Tabelle 1: Komponenten A

Rohstoff	Massenanteile in %		
	Harz 1	Harz 2	Harz 3
PE1	15	31	
PPG3			6
PPG1	15	33	62
PPG2	14	9,6	5,5
TDI	—	24	24
MDI	56	2,4	2,5
NCO	17%	4,2%	4,8%

Folgende Komponenten B kamen zum Einsatz:

Taele 2: Komponenten B

Rohstoffe	Gewichtsteile		
	Härter 1	Härter 2	Härter 3
PE1	10	40	10
PE2	30	—	10
PPG1	—	40	30
PPG2	5	—	30
PPG3	—	10	—
DEG	—	—	20

Die Komponenten A und B wurden in den unten angegebenen Verhältnissen vermischt und auf die entsprechend angegebenen Folien aufgetragen. Nach einer Aushärtzeit von etwa 14 Tagen wurden die Verbunde vermessen.

Tabelle 3: Meßergebnisse

Verbund Nr.:	Verbundaufbau	PU- Zusammensetzung	VH [N/15mm]	VH [N/15mm] nach 10x öffnen und Schließen
1.	PET _{12μ} / PE _{KO88}	Harz 3, Härter 1 MV: 6:1	3,1 PET-Abriß	0,2 Klebstoff auf PE
2.	PET _{12μ} / PE _{KO88}	Harz 3, Härter 1 MV: 5:1	2,1 Klebstoff auf PE	0,2 Klebstoff auf PE
3.	PET _{12μ} / PE _{KO88}	Harz 2, Härter 2 MV: 6:1	3,3 PET-Abriß	0,2 Klebstoff auf PE
4.	PET _{12μ} / PE _{KO88}	Harz 2, Härter 2 MV: 5:1	3,3 PET-Abriß	0,2 Klebstoff auf PE
5.	PETP _{12μ} / LDPE	Harz 2, Härter 2 MV: 4:1	2,0 Klebstoff beidseitig	1,0 Klebstoff beidseitig
6.	PET _{12μ} / PE _{KO88}	Harz 3, Härter 1 MV: 6:1	2,2 Klebstoff auf PE	0,2 Klebstoff auf PE
7.	PETP _{12μ} / LDPE	Harz 3, Härter 1 MV: 5:1	2,2 Klebstoff auf PE	0,2 Klebstoff auf PE
8.	PETP _{12μ} / PE _{KO88}	Harz 3, Härter 1 MV: 5:1	2,2 Klebstoff auf PE	0,2 Klebstoff auf PE
9.	PET _{12μ} / LDPE	Harz 3, Härter 1 MV: 5:1	2,3 Klebstoff auf PE	0,2 Klebstoff auf PE
10.	PETP _{12μ} / PE _{KO88}	Harz 2, Härter 2 MV: 6:1	3,5 Klebstoff auf PE	0,2 Klebstoff auf PE
11.	PETP _{12μ} / LDPE	Harz 2, Härter 2 MV: 6:1	3,2 Klebstoff auf PE	0,2 Klebstoff auf PE
12.	PETP _{12μ} / LDPE	Harz 1, Härter 3 MV: 100:70	12 PET-Dehnung	—

Patentansprüche

1. Polyurethanzusammensetzung, erhältlich durch Umsetzung zweier Komponenten A und B, wobei
 - a) als Komponente A mindestens ein Polyurethan Präpolymere A1 eingesetzt wird, das durch Umsetzung mindestens einer Polyolkomponente mit mindestens zwei mindestens difunktionellen unterschiedlichen Isocyanaten erhältlich ist und
 - b) als Komponente B ein mindestens difunktioneller Härter eingesetzt wird, der pro Molekül mindestens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähige funktionelle Gruppe aufweist,wobei das Verhältnis von Isocyanatgruppen zu gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen funktionellen Gruppen größer als 0,75 und kleiner als 1,15 ist.
2. Polyurethanzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis von Isocyanatgruppen zu gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen funktionellen Gruppen mehr als 1 bis 1 15 beträgt.
3. Polyurethanzusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als mindestens zwei difunktionelle unterschiedliche Isocyanate TDI und MDI eingesetzt werden.
4. Polyurethanzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyolkomponente eine Funktionalität von 2,0 bis 2,3 aufweist.
5. Polyurethanzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyolkomponente mindestens einen Polyester und mindestens einen Polyether enthält.

6. Polyurethanzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyolkomponente mindestens einen Polyester, mindestens einen difunktionellen Polyether und mindestens einen trifunktionellen Polyether enthält.
7. Polyurethanzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente A vor dem Vermischen der Komponenten A und B einen Gehalt an NCO-Gruppen von 2 bis 8 Gew.-% aufweist.
8. Verfahren zur Herstellung einer Polyurethanzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, bei dem mindestens zwei Komponenten A und B miteinander zur Reaktion gebracht werden, wobei
 - a) als Komponente A mindestens ein Polyurethan Präpolymere eingesetzt wird, das durch Umsetzung mindestens einer Polyolkomponente mit mindestens zwei mindestens difunktionellen unterschiedlichen Isocyanaten erhältlich ist und
 - b) als Komponente B ein mindestens difunktioneller Härter eingesetzt wird, der pro Molekül mindestens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähige funktionelle Gruppe aufweist,und das Verhältnis von Isocyanatgruppen zu gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen funktionellen Gruppen größer als 1 und kleiner als 1,15 ist.
9. Verwendung einer Polyurethanzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7 oder hergestellt nach Anspruch 8 als Haftklebstoff.
10. Wiederverschließbare Verpackung, hergestellt unter Verwendung einer Polyurethanzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7 oder hergestellt nach Anspruch 8.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 00/05804

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC 7 C08G18/10 C08G18/72 C09J175/04 C08G18/76		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
IPC 7 C08G C09J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 98 29466 A (KRUEDENSCHIEDT MARKUS ;HENKE GUENTER (DE); HENKEL KGAA (DE); BOLTE) 9 July 1998 (1998-07-09) page 5, line 11 -page 6, line 4 page 7, line 18 -page 7, line 28 claims 1,7,9	1-8
X	WO 99 24486 A (BAUER ANDREAS ;HENKE GUENTER (DE); HENKEL KGAA (DE); HUEBENER ACHI) 20 May 1999 (1999-05-20) page 29, line 11 -page 31, line 2 table 1 claims 1,7,19-22	1-8
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "Δ" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
27 October 2000		07/11/2000
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Heidenhain, R

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/05804

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 150 444 A (HENKEL KGAA) 7 August 1985 (1985-08-07) page 10, line 25 -page 11, line 8 claims 1-3,9 & DE 34 01 129 A 18 July 1985 (1985-07-18)	1-8
A	EP 0 590 398 A (BAYER AG) 6 April 1994 (1994-04-06) page 3, line 22 -page 3, line 30 claims 1,5	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 00/05804

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9829466 A	09-07-1998	DE 19700014 A	09-07-1998
		AU 5857898 A	31-07-1998
		BR 9714451 A	21-03-2000
		EP 0951493 A	27-10-1999
		NO 993273 A	01-07-1999
		PL 334288 A	14-02-2000
		SK 89299 A	10-12-1999
		ZA 9711666 A	22-07-1998
WO 9924486 A	20-05-1999	DE 19851182 A	12-05-1999
		EP 1030869 A	30-08-2000
EP 0150444 A	07-08-1985	DE 3401129 A	18-07-1985
		AT 50275 T	15-02-1990
		CA 1255035 A	30-05-1989
		DE 3481312 D	15-03-1990
		DK 11885 A	15-07-1985
		JP 1921593 C	07-04-1995
		JP 6045667 B	15-06-1994
		JP 60161416 A	23-08-1985
		US 4623709 A	18-11-1986
		ZA 8500277 A	25-09-1985
EP 0590398 A	06-04-1994	DE 4232015 A	31-03-1994
		AT 151788 T	15-05-1997
		CA 2106651 A	25-03-1994
		DE 59306167 D	22-05-1997
		ES 2100410 T	16-06-1997
		JP 6184517 A	05-07-1994
		US 5998538 A	07-12-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. Nationales Aktenzeichen
PCT/EP 00/05804

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C08G18/10 C08G18/72 C09J175/04 C08G18/76		
Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte(r) Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C08G C09J		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 98 29466 A (KRUEDENSCHIEDT MARKUS ;HENKE GUENTER (DE); HENKEL KGAA (DE); BOLTE) 9. Juli 1998 (1998-07-09) Seite 5, Zeile 11 -Seite 6, Zeile 4 Seite 7, Zeile 18 -Seite 7, Zeile 28 Ansprüche 1,7,9	1-8
X	WO 99 24486 A (BAUER ANDREAS ;HENKE GUENTER (DE); HENKEL KGAA (DE); HUEBENER ACHI) 20. Mai 1999 (1999-05-20) Seite 29, Zeile 11 -Seite 31, Zeile 2 Tabelle 1 Ansprüche 1,7,19-22	1-8
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		
<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "A" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 27. Oktober 2000		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 07/11/2000
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2 NL - 2220 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Beauftragter Heidenhain, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. Ionales Aktenzeichen
PCT/EP 00/05804

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 150 444 A (HENKEL KGAA) 7. August 1985 (1985-08-07) Seite 10, Zeile 25 -Seite 11, Zeile 8 Ansprüche 1-3,9 & DE 34 01 129 A 18. Juli 1985 (1985-07-18)	1-8
A	EP 0 590 398 A (BAYER AG) 6. April 1994 (1994-04-06) Seite 3, Zeile 22 -Seite 3, Zeile 30 Ansprüche 1,5	1-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/05804

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9829466 A	09-07-1998	DE 19700014 A	09-07-1998
		AU 5857898 A	31-07-1998
		BR 9714451 A	21-03-2000
		EP 0951493 A	27-10-1999
		NO 993273 A	01-07-1999
		PL 334288 A	14-02-2000
		SK 89299 A	10-12-1999
		ZA 9711666 A	22-07-1998
WO 9924486 A	20-05-1999	DE 19851182 A	12-05-1999
		EP 1030869 A	30-08-2000
EP 0150444 A	07-08-1985	DE 3401129 A	18-07-1985
		AT 50275 T	15-02-1990
		CA 1255035 A	30-05-1989
		DE 3481312 D	15-03-1990
		DK 11885 A	15-07-1985
		JP 1921593 C	07-04-1995
		JP 6045667 B	15-06-1994
		JP 60161416 A	23-08-1985
		US 4623709 A	18-11-1986
		ZA 8500277 A	25-09-1985
EP 0590398 A	06-04-1994	DE 4232015 A	31-03-1994
		AT 151788 T	15-05-1997
		CA 2106651 A	25-03-1994
		DE 59306167 D	22-05-1997
		ES 2100410 T	16-06-1997
		JP 6184517 A	05-07-1994
		US 5998538 A	07-12-1999

Pressure Sensitive Polyurethane Composition with a Low Monomer Content

This invention relates to a polyurethane composition with the properties of a pressure-sensitive adhesive and a low monomer content, to processes for its production and to its use as a pressure-sensitive adhesive.

5 Foods are frequently marketed in portioned form in the interests of convenient handling and easier portioning by the consumer. Examples of portioned foods are sausage, cheese and ready-made salads which are packed in portioned form. The consumer merely has to open the pack, remove the required amount of food and then store the rest pending final
10 consumption. However, problems arise out of the fact that corresponding packs are often not resealable. As a result, the food left in the pack dries out in storage, becomes unsightly and loses its typical taste.

Although there are already packs which can be resealed by mechanically engaging the cover in an encircling bead, such packs have the
15 disadvantage that they are generally bulky, i.e. do not satisfy the commercial need for space-saving packs.

There are also packs where the cover is joined to the container part by an adhesive. However, packs such as these often have the disadvantage that the adhesive prevents resealing of the pack after it has been
20 opened only once as a result of inadequate pressure-sensitive adhesive properties.

In addition, the adhesives in question are frequently applied from the melt. However, the melting temperatures of hitherto known pressure-sensitive adhesives which might otherwise be suitable for such packs are
25 generally so high that packaging materials with a low melting or softening point cannot be treated with such adhesives. This means that the choice of

packaging materials is limited which in turn places an unwanted restriction on the freedom to trade of corresponding manufacturers and packaging factories. In addition, adhesives of the type in question are expected not to release any harmful substances into the packed food, i.e. not to cause any contamination of the food with harmful compounds present in the adhesive.

Isocyanate-terminated polyurethane prepolymers have been known for some time. They may readily be chain-extended or crosslinked with suitable hardeners, usually polyhydric alcohols, to form high molecular weight materials.

In order to obtain isocyanate-terminated polyurethane prepolymers, it is standard practice to react polyhydric alcohols with an excess of polyisocyanates, generally at least predominantly diisocyanates. Molecular weight can be controlled at least approximately through the ratio of OH groups to isocyanate groups. Whereas a ratio of OH groups to isocyanate groups of, or approaching, 1:1 leads to hard, possibly brittle molecules with high molecular weights, a statistical average of one diisocyanate molecule - where diisocyanates are used - is attached to each OH group where the OH : isocyanate group ratio is about 2:1, so that ideally no oligomerization or chain extension occurs in the course of the reaction.

In practice, however, chain-extending reactions are impossible to suppress with the result that, on completion of the reaction, a certain quantity of the component used in excess is left over irrespective of the reaction time. If diisocyanate, for example, is used as the excess component, a generally considerable proportion of this component remains behind in the reaction mixture for the reasons explained above.

The presence of such components is particularly problematical when they consist of readily volatile diisocyanates. The vapors of these diisocyanates are often harmful to the skin and the application of products with a high content of such readily volatile diisocyanates requires elaborate measures on the part of the user to protect the people involved in

processing the product, more particularly elaborate measures for keeping the surrounding air clean to breathe.

Since protective measures and cleaning measures generally involve considerable expense, there is a need on the part of the user for products
5 which have a low percentage content of readily volatile diisocyanates depending on the isocyanate used.

In the context of the present invention, "readily volatile" substances are understood to be substances which have a vapor pressure at around 30°C of more than about 0.0007 mmHg or a boiling point of less than about
10 190°C (70 mPa).

If low-volatility diisocyanates, more particularly the widely used bicyclic diisocyanates, for example diphenyl methane diisocyanates, are used instead of the readily volatile diisocyanates, polyurethane binders with a viscosity normally outside the range suitable for simple processing
15 methods are generally obtained. In cases such as these, the viscosity of the polyurethane prepolymers can be reduced by adding suitable solvents although this is not consistent with the absence of solvents normally demanded. Another way of reducing viscosity without solvents is to add an excess of monomeric polyisocyanates which are incorporated in the
20 coating or bond (reactive diluent) in the course of a subsequent curing/hardening process (after the addition of a hardener or by curing under the influence of moisture).

Whereas the viscosity of the polyurethane prepolymers can actually be reduced in this way, the generally incomplete reaction of the reactive
25 diluent often leads to the presence in the bond or coating of free monomeric polyisocyanates which are capable of "migrating", for example within the coating or bond or, in some cases, even into the coated or bonded materials themselves. Corresponding constituents of a coating or bond are often referred to among experts as "migrates". By contact with
30 moisture, the isocyanate groups of the migrates are continuously reacted to

form amino groups. The aromatic amines normally formed in this way are suspected of having a carcinogenic effect. Accordingly, the migrates in question are undesirable above all in the packaging field, especially in the packaging of foods.

5 **DE-A 34 01 129** relates to a process for the production of mixed polyurethane prepolymers in which polyhydric alcohols are first reacted with the faster reacting isocyanate group of an asymmetrical diisocyanate, the more slowly reacting group being left intact, after which the reaction products are combined with a symmetrical diisocyanate of which the
10 equally reactive isocyanate groups react more quickly than the slowly reacting groups of the first polyfunctional isocyanate compound mentioned. The described polyurethane prepolymers have high viscosities and hence high processing temperatures so that they can only be used under conditions which allow high processing temperatures.

15 Unfortunately, highly viscous polyurethane prepolymers of the type in question allow only a limited choice of materials to be bonded on account of their high processing temperature. In the case of adhesive-laminated laminates, delamination or dimensional changes often occur at the point of application when the hotmelt adhesive is applied at overly high
20 temperature.

 Accordingly, there was a need for solventless adhesives with pressure-sensitive adhesive properties which would guarantee a lower application temperature, would quickly lead to a firm adhesive bond, would be substantially free from migratable substances and would show
25 satisfactory pressure-sensitive adhesive properties even after repeated opening and re-establishment of the adhesive bond.

 There was also a need for packs which would allow compact packaging of the product to be packaged and at the same time would guarantee the required resealability, would not cause any contamination of
30 the product to be packaged and in addition could consist of a variety of

packaging materials.

Accordingly, the problem addressed by the invention was to provide a polyurethane composition with the properties of a pressure-sensitive adhesive that would satisfy the requirements stated above.

5 Another problem addressed by the invention was to provide a pack that could easily be opened and closed by the user.

The problems stated above are solved by a polyurethane composition obtainable by reacting a polyurethane prepolymer containing NCO groups with a corresponding hardener containing OH groups and by
10 packs obtainable using such a polyurethane composition.

Accordingly, the present invention relates to a polyurethane composition obtainable by reacting two components A and B,

- a) at least one polyurethane prepolymer A1 obtainable by reacting at least one polyol component with at least two at least difunctional
15 different isocyanates being used as component A and
- b) an at least difunctional hardener containing at least two isocyanate-reactive functional groups per molecule being used as component B, and the ratio of isocyanate groups to isocyanate-reactive functional groups being greater than 0.75:1 and smaller than 1.15:1.

20 "Low viscosity" in the context of the present invention means a (Brookfield) viscosity at 70°C of less than 4,500 mPas, for example 3,500 mPas or lower.

In the context of the present specification, "functional groups reactive to isocyanate groups" are functional groups which are capable of
25 reacting with urethane groups to form at least one covalent bond. Suitable reactive functional groups can be monofunctional in the context of a reaction with isocyanates, for example OH groups or mercapto groups. However, they may also be difunctional to isocyanates, for example amino groups. Accordingly, a molecule containing one amino group also has two
30 isocyanate-reactive functional groups. It is not necessary in this connection

for a single molecule to contain two separate isocyanate-reactive functional groups. What is important is that the molecule containing two isocyanate groups is able to enter into a reaction to form a covalent bond.

Component A is a polyurethane prepolymer A1 containing two
5 isocyanate groups or a mixture of two or more polyurethane prepolymers containing at least two isocyanate groups which is preferably obtainable by the reaction of a polyol component with an at least difunctional isocyanate. If two or more polyurethane prepolymers are present in component A1, there are collectively referred to as component A1 in the present
10 specification.

In the context of the present invention, a "polyurethane prepolymer" is understood to be the compound which is obtained, for example, when a polyol component is reacted with at least two at least difunctional isocyanates. Accordingly, the expression "polyurethane prepolymer"
15 encompasses both compounds of relatively low molecular weight, as formed for example in the reaction of a polyol with an excess of polyisocyanate, and also oligomeric or polymeric compounds. The expression "polyurethane prepolymer" also encompasses the compounds formed, for example, in the reaction of a trihydric or tetrahydric polyol with a
20 molar excess of diisocyanates, based on the polyol. In this case, one molecule of the resulting compound carries several isocyanate groups.

Molecular weights relating to polymeric compounds represent the number average molecular weight (M_n), unless otherwise indicated. All molecular weights are values obtainable by gelpermeation chromatography
25 (GPC), unless otherwise indicated.

In general, the polyurethane prepolymers used for the purposes of the present invention have a molecular weight in the range from about 500 to about 15,000 or in the range from about 500 to about 10,000, for example of the order of 5,000, but especially in the range from about 700 to
30 about 4,500.

The polyurethane prepolymer containing at least two isocyanate groups or the mixture of polyurethane prepolymers containing two or more but at least two isocyanate groups preferably has at least two differently attached types of isocyanate groups, of which at least one type has a lower
5 reactivity to isocyanate-reactive groups than the other type or the other types of isocyanate groups. Isocyanate groups with a relatively low reactivity to isocyanate-reactive groups (by comparison with at least one other isocyanate group present in the polyurethane binder) are also referred to hereinafter as "less reactive isocyanate groups" while the
10 corresponding isocyanate group with a higher reactivity to isocyanate-reactive compounds is also referred to as the "more reactive isocyanate group".

According to the present invention, therefore, a difunctional polyurethane prepolymer for example containing two differently attached
15 isocyanate groups, one of the isocyanate groups having a higher reactivity to isocyanate-reactive groups than the other isocyanate group, may be used as component A. A polyurethane prepolymer such as this may be obtained, for example, from the reaction of an at least dihydric alcohol with compounds containing two different, for example difunctional, isocyanate
20 groups. The ratio of OH groups to isocyanate groups in this reaction is at least about 0.55, for example about 0.55 to about 4:1. In a preferred embodiment of the invention, the reaction is carried out, for example, in such a way that, on average, each molecule of the dihydric alcohol reacts with one molecule of the compounds containing different isocyanate
25 groups.

A trifunctional or higher polyurethane prepolymer may also be used as component A, in which case one molecule of the polyurethane prepolymer for example may contain a different number of less reactive and more reactive isocyanate groups.

30 In another preferred embodiment, mixtures of two or more different

polyurethane prepolymers may be used as component A. The mixtures mentioned may be polyurethane prepolymers in which individual molecules carry identically attached isocyanate groups. In this embodiment, at least one more reactive and one less reactive type of isocyanate group must be present in the mixture as a whole. Besides molecules containing one or more identically attached isocyanate groups, the mixture may also contain other molecules which carry both one or more identically attached isocyanate groups and one or more differently attached isocyanate groups.

In addition to polyurethane prepolymers, component A according to the invention preferably contains as component A2 an at least difunctional isocyanate of which the molecular weight is lower than the molecular weight of the polyurethane prepolymers A1 present in component A and of which the isocyanate groups have a higher reactivity to isocyanate-reactive compounds than the less reactive type of isocyanate groups present in component A1.

In general, component A2 has a molecular weight of up to about 1,000, molecular weights of up to about 720 or lower, for example of the order of 550, 500, 450, 400 or lower, being preferred. Component A1 may consist, for example, of low molecular weight diisocyanates with a molecular weight of up to about 300 or of the reaction products of dihydric or higher alcohols with an at least equimolar quantity of such low molecular weight diisocyanates, based on the OH groups of the dihydric or higher alcohol. Also suitable as component A1 are, for example, the trimerization products of difunctional isocyanates, the isocyanurates.

The polyurethane binder according to the invention contains at most about 5% by weight of component A2, based on component A as a whole.

Component A according to the invention preferably has a content of readily volatile isocyanate-functional monomers of less than 2% by weight or less than 1% by weight or preferably less than 0.5% by weight. These limits apply in particular to readily volatile isocyanate compounds which

have only a limited danger potential for people involved in their processing, for example to isophorone diisocyanate (IPDI), hexamethylene diisocyanate (HDI), tetramethyl xylene diisocyanate (TMXDI) or cyclohexane diisocyanate. In the case of certain readily volatile isocyanate compounds, especially those which represent a serious risk to people involved in their processing, their content in the polyurethane binder according to the invention is preferably less than 0.3% by weight and more preferably less than 0.1% by weight. These particular isocyanate compounds include, above all, toluene diisocyanate (TDI). In another preferred embodiment of the invention, the polyurethane binder has a TDI and HDI content of less than 0.05% by weight.

In one preferred embodiment of the invention, the polyurethane binder according to the invention may contain an at least trifunctional isocyanate as component A3 in addition to components A1 and A2.

Suitable at least trifunctional isocyanates are, for example, the trimerization and oligomerization products of the above-mentioned polyisocyanates which can be obtained by suitably reacting polyisocyanates, preferably diisocyanates, to form isocyanurate rings. If oligomerization products are used, those which have a degree of oligomerization of on average about 3 to about 5 are particularly suitable.

Isocyanates suitable for the production of trimers are the diisocyanates mentioned above, the trimerization products of the isocyanates HDI, MDI or IPDI being particularly preferred.

Polymeric isocyanates obtained, for example, as residue in the distillation of diisocyanates are also suitable for use as component A2. The polymeric MDI obtainable from the distillation residue in the distillation of MDI is particularly suitable.

In one preferred embodiment of the invention, Desmodur N 3300, Desmodur N 100, the IPDI-trimeric isocyanurate T 1890 (products of Bayer AG) or triphenyl methane triisocyanate, for example, is used as component

A3.

Component A3 is preferably used in a quantity of at most about 1 to about 10% by weight, for example in quantity of about 2 to about 7% by weight or in a quantity of about 3 to about 5% by weight as a constituent of component A.

In one preferred embodiment of the invention, component A is prepared by an at least two-stage reaction in which

(c) in a first stage, a polyurethane prepolymer is prepared from an at least difunctional isocyanate and at least a first polyol component, the NCO:OH ratio being smaller than 2 and free OH groups still being present in the polyurethane prepolymer,

and

(d) in a second stage, another at least difunctional isocyanate is reacted with the polyurethane prepolymer from the first stage,

the isocyanate groups of the isocyanate added in the second stage having a higher reactivity to isocyanate-reactive compounds than at least the predominant percentage of the isocyanate groups present in the polyurethane prepolymer from the first stage.

In another preferred embodiment, the other at least difunctional isocyanate is added in excess, based on free OH groups of component A, the non-OH-reactive part of the other at least difunctional isocyanate representing component A2.

In another preferred embodiment, component A is prepared by an at least two-stage reaction in which

(e) in a first stage, a polyurethane prepolymer is prepared from an at least difunctional isocyanate and at least a first polyol component, the NCO:OH ratio being smaller than 2 and free OH groups still being present in the polyurethane prepolymer,

and

(f) in a second stage, another at least difunctional isocyanate and another polyol component are reacted with the polyurethane prepolymer from the first stage,

5

the isocyanate groups of the isocyanate added in the second stage having a higher reactivity to isocyanate-reactive compounds than at least the predominant percentage of the isocyanate groups present in the polyurethane prepolymer from the first stage.

10

In another preferred embodiment, the other at least difunctional isocyanate is added in excess, based on free OH groups of component A and the other polyol component, the non-OH-reactive part of the other at least difunctional isocyanate representing component A2.

15

According to the invention, the OH:NCO ratio in the production of component A in the second stage is preferably about 1 to about 15, for example about 1.5 to about 12:1.

In one preferred embodiment of the invention, the OH:NCO ratio in the second stage is about 1 to about 2.

20

In another preferred embodiment of the invention, the OH:NCO ratio in the first stage is about 0.55 to about 4 and more particularly about 0.6 to about 3:1, the described ratios optionally being maintained for the second stage also.

25

In the context of the present invention, the expression "polyol component" encompasses a single polyol or a mixture of two or more polyols which may be used for the production of polyurethanes. A polyol is understood to be a polyhydric alcohol, i.e. a compound containing more than one OH group in the molecule.

30

Various polyols may be used as the polyol component for the production of component A. They include, for example, aliphatic alcohols containing 2 to 4 OH groups per molecule. The OH groups may be both

primary and secondary. Suitable aliphatic alcohols include, for example, ethylene glycol, propylene glycol, butane-1,4-diol, pentane-1,5-diol, hexane-1,6-diol, heptane-1,7-diol, octane-1,8-diol and higher homologs or isomers thereof which the expert can obtain by extending the hydrocarbon
5 chain by one CH₂ group at a time or by introducing branches into the carbon chain. Also suitable are higher alcohols such as, for example, glycerol, trimethylol propane, pentaerythritol and oligomeric ethers of the substances mentioned either individually or in the form of mixtures of two or more of the ethers mentioned with one another.

10 Other suitable polyol components for the production of component A are the reaction products of low molecular weight polyhydric alcohols with alkylene oxides, so-called polyethers. The alkylene oxides preferably contain 2 to 4 carbon atoms. Suitable reaction products of the type in question are, for example, the reaction products of ethylene glycol,
15 propylene glycol, the isomeric butane diols or hexane diols with ethylene oxide, propylene oxide or butylene oxide or mixtures of two or more thereof. The reaction products of polyhydric alcohols, such as glycerol, trimethylol ethane or trimethylol propane, pentaerythritol or sugar alcohols or mixtures of two or more thereof, with the alkylene oxides mentioned to
20 form polyether polyols are also suitable. Polyether polyols with a molecular weight of about 100 to about 10,000 and preferably in the range from about 200 to about 5,000 are particularly suitable. According to the invention, polypropylene glycol with a molecular weight of about 300 to about 2,500 is most particularly preferred. Other suitable polyol components for the
25 production of component A are polyether polyols as obtained, for example, from the polymerization of tetrahydrofuran.

The polyethers are reacted in known manner by reacting the starting compound containing a reactive hydrogen atom with alkylene oxides, for example ethylene oxide, propylene oxide, butylene oxide, styrene oxide,
30 tetrahydrofuran or epichlorohydrin or mixtures of two or more thereof.

Suitable starting compounds are, for example, water, ethylene glycol, 1,2- or 1,3-propylene glycol, 1,4- or 1,3-butylene glycol, hexane-1,6-diol, octane-1,8-diol, neopentyl glycol, 1,4-hydroxymethyl cyclohexane, 2-methyl propane-1,3-diol, glycerol, trimethylol propane, hexane-1,2,6-triol, butane-1,2,4-triol, trimethylol ethane, pentaerythritol, mannitol, sorbitol, methyl glycosides, sugars, phenol, isononylphenol, resorcinol, hydroquinone, 1,2,2- or 1,1,2-tris-(hydroxyphenyl)-ethane, ammonia, methyl amine, ethylenediamine, tetra- or hexamethylenediamine, triethanolamine, aniline, phenylenediamine, 2,4- and 2,6-diaminotoluene and polyphenylpolymethylene polyamines, which may be obtained by aniline/formaldehyde condensation, or mixtures of two or more thereof.

Polyethers modified by vinyl polymers are also suitable for use as a polyol component. Products such as these can be obtained, for example, by polymerizing styrene or acrylonitrile or mixtures thereof in the presence of polyethers.

Other suitable polyol components for the production of component A are polyester polyols with a molecular weight of about 200 to about 10,000. For example, it is possible to use polyester polyols obtained by reacting low molecular weight alcohols, more particularly ethylene glycol, diethylene glycol, neopentyl glycol, hexanediol, butanediol, propylene glycol, glycerol or trimethylol propane, with caprolactone. Other suitable polyhydric alcohols for the production of polyester polyols are 1,4-hydroxymethyl cyclohexane, 2-methyl propane-1,3-diol, butane-1,2,4-triol, triethylene glycol, tetraethylene glycol, polyethylene glycol, dipropylene glycol, polypropylene glycol, dibutylene glycol and polybutylene glycol.

Other suitable polyester polyols can be obtained by polycondensation. Thus, dihydric and/or trihydric alcohols may be condensed with less than the equivalent quantity of dicarboxylic acids and/or tricarboxylic acids or reactive derivatives thereof to form polyester polyols. Suitable dicarboxylic acids are, for example, adipic acid or succinic acid

and higher homologs thereof containing up to 16 carbon atoms, unsaturated dicarboxylic acids, such as maleic acid or fumaric acid, and aromatic dicarboxylic acids, more particularly the isomeric phthalic acids, such as phthalic acid, isophthalic acid or terephthalic acid. Citric acid and
5 trimellitic acid, for example, are also suitable tricarboxylic acids. The acids mentioned may be used individually or as mixtures of two or more thereof. Polyester polyols of at least one of the dicarboxylic acids mentioned and glycerol which have a residual content of OH groups are particularly suitable for the purposes of the present invention. Particularly suitable
10 alcohols are hexanediol, ethylene glycol, diethylene glycol or neopentyl glycol or mixtures of two or more thereof. Particularly suitable acids are isophthalic acid and adipic acid and mixtures thereof.

In a particularly preferred embodiment of the invention, polyols used as polyol component for the production of component A are, for example,
15 dipropylene glycol and/or polypropylene glycol with a molecular weight of about 400 to about 2,500 and polyester polyols, preferably polyester polyols obtainable by polycondensation of hexanediol, ethylene glycol, diethylene glycol or neopentyl glycol or mixtures of two or more thereof and isophthalic acid or adipic acid or mixtures thereof.

20 High molecular weight polyester polyols include, for example, the reaction products of polyhydric, preferably dihydric, alcohols (optionally together with small quantities of trihydric alcohols) and polybasic, preferably dibasic, carboxylic acids. Instead of free polycarboxylic acids, the corresponding polycarboxylic anhydrides or corresponding polycar-
25 boxylic acid esters with alcohols preferably containing 1 to 3 carbon atoms may also be used (where possible). The polycarboxylic acids may be aliphatic, cycloaliphatic, aromatic or heterocyclic or both. They may optionally be substituted, for example by alkyl groups, alkenyl groups, ether groups or halogens. Suitable polycarboxylic acids are, for example,
30 succinic acid, adipic acid, suberic acid, azelaic acid, sebacic acid, phthalic

acid, isophthalic acid, terephthalic acid, trimellitic acid, phthalic anhydride, tetrahydrophthalic anhydride, hexahydrophthalic anhydride, tetrachlorophthalic anhydride, endomethylene tetrahydrophthalic anhydride, glutaric anhydride, maleic acid, maleic anhydride, fumaric acid, dimer fatty acid or
5 trimer fatty acid or mixtures of two or more thereof. Small quantities of monofunctional fatty acids may optionally be present in the reaction mixture.

The polyesters may optionally contain a small percentage of terminal carboxyl groups. Polyesters obtainable from lactones, for example ϵ -
10 caprolactone, or hydroxycarboxylic acids, for example ω -hydroxycaproic acid, may also be used.

Polyacetals are also suitable polyol components. Polyacetals are compounds which can be obtained from glycols, for example diethylene glycol or hexanediol or mixtures thereof with formaldehyde. Polyacetals
15 suitable for use in accordance with the invention may also be obtained by the polymerization of cyclic acetals.

Other suitable polyols for the production of components A are polycarbonates. Polycarbonates may be obtained, for example, by the reaction of diols, such as propylene glycol, butane-1,4-diol or hexane-1,6-
20 diol, diethylene glycol, triethylene glycol or tetraethylene glycol or mixtures of two or more thereof, with diaryl carbonates, for example diphenyl carbonate, or phosgene.

OH-functional polyacrylates are also suitable polyol components for the production of component A. These polyacrylates are obtainable, for
25 example, by the polymerization of ethylenically unsaturated monomers containing an OH group. Monomers such as these are obtainable, for example, by the esterification of ethylenically unsaturated carboxylic acids and dihydric alcohols, the alcohol generally being present in a slight excess. Ethylenically unsaturated carboxylic acids suitable for this purpose
30 are, for example, acrylic acid, methacrylic acid, crotonic acid or maleic acid.

Corresponding OH-functional esters are, for example, 2-hydroxyethyl acrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate, 2-hydroxypropyl acrylate, 2-hydroxypropyl methacrylate, 3-hydroxypropyl acrylate or 3-hydroxypropyl methacrylate or mixtures of two or more thereof.

- 5 Polyols suitable for the production of component A may have an OH value of about 90 to about 300, for example of about 100 to about 260 or about 130 to about 250.

To produce component A as a whole, the corresponding polyol component is reacted with an at least difunctional isocyanate. Suitable at
10 least difunctional isocyanates for the production of component A are basically any isocyanates containing at least two isocyanate groups although, in general, compounds containing 2 to 4 isocyanate groups, more particularly 2 isocyanate groups, are preferred for the purposes of the present invention.

- 15 At least difunctional isocyanates suitable as the at least difunctional isocyanate for the production of component A are described in the following.

These at least difunctional isocyanates are, for example, ethylene diisocyanate, 1,4-tetramethylene diisocyanate, 1,6-hexamethylene diisocyanate (HDI), cyclobutane-1,3-diisocyanate, cyclohexane-1,3- and -1,4-
20 diisocyanate and mixtures of two or more thereof, 1-isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl cyclohexane (isophorone diisocyanate, IPDI), 2,4- and 2,6-hexahydrotoluene diisocyanate, tetramethyl xylylene diisocyanate (TMXDI), 1,3- and 1,4-phenylene diisocyanate, 2,4- or 2,6-toluene
25 diisocyanate (TDI), diphenyl methane-2,4'-diisocyanate, diphenylmethane-2,2'- diisocyanate or diphenylmethane-4,4'-diisocyanate (isocyanates of the MDI series) or mixtures of two or more of the diisocyanates mentioned.

- According to the invention, other suitable isocyanates for the production of component A are trifunctional or higher isocyanates
30 obtainable, for example, by oligomerization of diisocyanates. Examples of

such trifunctional and higher polyisocyanates are the triisocyanurates of HDI or IPDI or mixtures thereof or mixed triisocyanurates thereof.

In one preferred embodiment of the invention, diisocyanates containing two isocyanate groups differing in their reactivity are used for the
5 production of component A. Examples of such diisocyanates are 2,4- and 2,6-toluene diisocyanate (TDI) and isophorone diisocyanate (IPDI). With non-symmetrical diisocyanates such as these, one isocyanate group generally reacts far more quickly with isocyanate-reactive groups, for example OH groups, while the remaining isocyanate group reacts
10 comparatively sluggishly. Accordingly, in one preferred embodiment, a monocyclic non-symmetrical diisocyanate containing two isocyanate groups differing in their reactivity, as described above, is used for the production of component A.

In one particularly preferred embodiment, 2,4- or 2,6-toluene diisocyanate (TDI) or a mixture of the two isomers, but especially pure 2,4-TDI,
15 is used for the production of component A.

Component B is produced using an at least difunctional isocyanate which ensures that at least the predominant percentage of the isocyanate groups of component B remaining after the reaction with the polyol component is more reactive than the predominant percentage of the isocyanate
20 groups present in component A. Difunctional isocyanates of which the isocyanate groups are largely identical in their reactivity are preferably used for the production of component B. More particularly, these difunctional isocyanates are the symmetrical isocyanates, preferably the symmetrical,
25 aromatic difunctional isocyanates. In one particularly preferred embodiment, the bicyclic, aromatic, symmetrical diisocyanates of the diphenyl methane series, more particularly MDI, are used for the production of component B.

A polyurethane composition with the advantages according to the
30 invention can be produced in basically any way. However, two processes

which are described hereinafter have proved to be particularly advantageous.

For example, the polyurethane binder can be directly produced by preparing component A and subsequently adding component A1.

5 However, the compound required as component A2 may actually be used in the preparation of component A and may be added in such an excess that the required final content of component A2 is reached.

Accordingly, component A may be produced, for example, by a two-stage process in which

10

(c) in a first stage, a first reaction product is prepared from an at least difunctional isocyanate and at least one polyol component and

(d) in a second stage, another at least difunctional isocyanate or another
15 at least difunctional isocyanate and another polyol component is/are reacted in the presence of the first reaction product,

the predominant percentage of the isocyanate groups present on completion of the first stage having a lower reactivity to isocyanate-reactive
20 groups, more particularly to OH groups, than the isocyanate groups of the at least difunctional isocyanate added in the second stage. In a preferred embodiment of the invention, the OH:NCO ratio in the second stage is about 0.2 to about 0.8:1.

In principle, any of the polyol components which have already been
25 mentioned herein may be used as the other polyol component.

In one advantageous embodiment, the OH:NCO ratio in the first stage of the process according to the invention is less than 1:1. In one preferred embodiment, the ratio of OH groups to isocyanate groups in the first stage is about 0.4 to about 0.7:1 and, more particularly, more than 0.5
30 to about 0.7:1.

The reaction of a polyol component with the at least difunctional isocyanate in a first stage may be carried out in any manner known to the expert under the general rules for producing polyurethanes. For example, the reaction may be carried out in the presence of solvents. Suitable solvents are, basically, any of the solvents typically used in polyurethane chemistry, more particularly esters, ketones, halogenated hydrocarbons, alkanes, alkenes and aromatic hydrocarbons. Examples of such solvents are methylene chloride, trichloroethylene, toluene, xylene, butyl acetate, amyl acetate, isobutyl acetate, methyl isobutyl ketone, methoxybutyl acetate, cyclohexane, cyclohexanone, dichlorobenzene, diethyl ketone, diisobutyl ketone, dioxane, ethyl acetate, ethylene glycol monobutyl ether acetate, ethylene glycol monoethyl acetate, 2-ethylhexyl acetate, glycol diacetate, heptane, hexane, isobutyl acetate, isooctane, isopropyl acetate, methyl ethyl ketone, tetrahydrofuran or tetrachloroethylene or mixtures of two or more of the solvents mentioned.

If the reaction components themselves are liquid or if at least one or more of the reaction components form(s) a solution or dispersion of other insufficiently liquid reaction components, there is no need at all to use solvents. A solventless reaction represents a preferred embodiment of the invention.

To carry out the first stage of the process according to the invention, the polyol is introduced into a suitable vessel, optionally together with a suitable solvent, and mixed. The at least difunctional isocyanate is then added with continued mixing. To accelerate the reaction, the temperature is normally increased. In general, the reaction mixture is heated to about 40 to about 80°C. The exothermic reaction which then begins provides for an increase in the temperature. The temperature of the mixture is kept at about 70 to about 110°C, for example at about 85 to 95°C or, more particularly, at about 75 to about 85°C, the temperature optionally being adjusted by suitable external measures, for example heating or cooling.

Catalysts typically used in polyurethane chemistry may optionally be added to the reaction mixture to accelerate the reaction. Dibutyl tin dilaurate or diazabicyclooctane (DABCO) is preferably added. If it is desired to use a catalyst, the catalyst is generally added to the reaction mixture in a quantity of about 0.005% by weight or about 0.01% by weight to about 0.2% by weight, based on the mixture as a whole.

The reaction time for the first stage depends upon the polyol component used, upon the at least difunctional isocyanate used, upon the reaction temperature and upon the catalyst present, if any. The total reaction time is normally about 30 minutes to about 20 hours.

Isophorone diisocyanate (IPDI), tetramethylene xylylene diisocyanate (TMXDI), hydrogenated diphenyl methane diisocyanate (MDI_{H12}) or toluene diisocyanate (TDI) or a mixture of two or more thereof is preferably used as the at least difunctional isocyanate in the first stage.

To carry out the second stage of the process according to the invention, at least one other at least difunctional isocyanate is reacted with another polyol component or with a mixture of two or more other polyol components in admixture with component A obtained in the first stage. Any polyol from the group of polyols listed in the foregoing or a mixture of two or more thereof may be used as a constituent of the other polyol component or the mixture of two or more other polyol components. However, a polypropylene glycol with a molecular weight of about 400 to about 2500 or a polyester polyol with at least a high percentage and, more particularly, a predominant percentage of aliphatic dicarboxylic acids or a mixture of these polyols is preferably used as the polyol component in the second stage of the process according to the invention.

At least one polyisocyanate of which the isocyanate groups have a higher reactivity than the majority of the isocyanate groups present in the prepolymer is used as the at least difunctional isocyanate in the second stage of the process according to the invention. In other words, reactive

isocyanate groups emanating from the at least difunctional isocyanate originally used for the production of component A may be present in the prepolymer, the only requirement in this connection being that the predominant percentage of the isocyanate groups present in component A
5 should have a lower reactivity than the isocyanate groups of the other at least difunctional isocyanate A1 optionally added in the second stage of the process according to the invention.

A bicyclic aromatic symmetrical diisocyanate is preferably used as the other at least difunctional isocyanate. The bicyclic isocyanates include,
10 for example, diisocyanates of the diphenyl methane series, more particularly 2,2'-diphenyl methane diisocyanate, 2,4'-diphenyl methane diisocyanate and 4,4'-diphenyl methane diisocyanate. Of the diisocyanates mentioned, diphenyl methane diisocyanate, more particularly 4,4'-diphenyl methane diisocyanate, is particularly preferred as the other at least
15 difunctional isocyanate for the second stage of the process according to the invention.

The other at least difunctional isocyanate is used in the second stage in a quantity of about 0.1 to about 5% by weight and preferably in a quantity of about 1 to about 3% by weight, based on the total quantity of
20 component A.

In another preferred embodiment of the invention, component A1 is added in such a quantity that component A as a whole contains from about 2 to about 8% by weight, for example from about 3.5 to about 6.5% by weight, of isocyanate groups.

25 However, component A according to the invention can also be produced by mixing individual components C, D and E. In this process,

(e) an isocyanate-functional polyurethane prepolymer obtainable by reacting a polyol component with an at least difunctional isocyanate is
30 used as component C,

- (f) another isocyanate-functional polyurethane prepolymer obtainable by reacting a polyol component with another at least difunctional isocyanate, of which the isocyanate groups have a higher reactivity to isocyanate-reactive groups than the isocyanate groups of component C, is used as component D
- 5 and
- (g) another at least difunctional isocyanate, of which the molecular weight is lower than that of components C and D and of which the isocyanate groups have a higher reactivity to isocyanate-reactive groups than the isocyanate groups of component C, is used as component E,
- 10

the quantity of component E being gauged so that, on completion of mixing and after all the reactions, if any, taking place between components C, D and E have ended, about 2 to about 8% by weight and more particularly about 3.5 to about 6.5% by weight of component E is present in the polyurethane binder.

15

In the context of the present invention, the expression "all the reactions, if any, taking place between components C, D and E" refers to reactions of isocyanate groups with functional groups containing isocyanate-reactive hydrogen atoms. The addition of component E, particularly when components C or D or C and D, for example, contain free OH groups, generally leads to a reaction of the isocyanate groups of component E with the free OH groups. This results in a reduction in the content of component E. Accordingly, if reactions capable of leading to a reduction in the proportion of component E are likely to occur, component E must be added in such a quantity that, after all these reactions have ended, the required minimum quantity of component E is present in the polyurethane binder.

20

25

Any of the polyols described above and mixtures of two or more of the polyols mentioned may be used as the polyol component for the

30

production of components C and D in the process according to the invention. The polyol components in particular mentioned in the present specification as particularly suitable for the production of component A are also preferably used in the process according to the invention.

5 The foregoing observations on component A2 apply similarly to the at least difunctional isocyanate to be used as component E, of which the molecular weight is lower than that of components C and D and of which the isocyanate groups have a higher reactivity than the isocyanate groups of component C.

10 In one preferred embodiment of the invention, another at least trifunctional isocyanate may be added as component F after the two stages already described. Suitable at least trifunctional isocyanates are the polyisocyanates containing at least three NCO groups described in the foregoing or the trimerization and polymerization products of the
15 difunctional isocyanates mentioned above.

 Component A according to the invention and the polyurethane compositions produced therefrom in accordance with the invention are distinguished in particular by the fact that they have an extremely low content of readily volatile monomers containing isocyanate groups which is
20 less than 2% by weight or less than 1% by weight, less than 0.5% by weight and, more particularly, less than about 0.1% by weight. It is particularly emphasized in this connection that the process according to the invention does not require any separate process steps for removing readily volatile diisocyanate components.

25 To produce the polyurethane composition according to the invention, a hardener is used as component B in addition to component A.

 A compound containing at least two functional groups reactive to the isocyanate groups of component A is preferably used as component B. In a preferred embodiment of the invention, the compounds used in
30 component B have a molecular weight of up to 2,500. The functional

groups reactive to the isocyanate groups of component F may be selected in particular from amino groups, mercapto groups or OH groups. Compounds suitable for use in component B may contain amino groups, mercapto groups or OH groups either individually or in admixture as long
5 as the functionality requirement is fulfilled.

The OH value of the polyols used as component B is about 90 to about 350, for example about 100 to about 300, for example about 130 to about 250.

The functionality of the compounds suitable for use in component B
10 is generally at least about two. Component B optionally has a percentage of compounds with a higher functionality, for example with a functionality of three, four or more. The total (average) functionality of component G is for example about two (for example when only difunctional compounds are used as component B) or more, for example about 2.1, 2.2, 2.5, 2.7 or 3.
15 In another embodiment of the invention, component B has a functionality of about 2.0 to about 2.1, for example about 2.01, 2.03, 2.05, 2.07 or 2.09.

Component B preferably contains a polyol carrying at least two OH groups. Any of the polyols mentioned in the foregoing are suitable for use in component B providing they satisfy the limiting criterion of the upper
20 molecular weight limit.

In a preferred embodiment of the present invention, a mixture of two or more polyols is used as component B, the mixture containing at least one polyester. In another preferred embodiment, a mixture containing at least one polyether is used as component B. In another preferred
25 embodiment of the invention, a mixture containing at least one polyester, at least one difunctional polyether and at least one trifunctional polyether is used as component B.

In another preferred embodiment of the invention, a mixture of 0 to 80% by weight polyester, 0 to 10% by weight trifunctional polyether, 10 to
30 80% by weight difunctional polyether with a molecular weight (M_w) of at

least about 1,000 and 10 to 80% by weight difunctional polyether with a molecular weight (M_w) of at most about 800 is used as component B.

According to the invention, component B is used in such a quantity that the ratio of isocyanate groups in component A to functional groups
5 reactive to isocyanate groups of component A in component B is greater than about 0.75 and smaller than about 1.15. In another embodiment of the invention, the ratio is more than about 1 to about 1.15:1 and more particularly about 1.01 to about 1.1:1.

The polyurethane composition according to the invention generally
10 has a viscosity of about 1,000 to about 5,000 mPas and more particularly of about 1,500 to about 3,000 mPas (Brookfield RVT D, spindle 27, 70°C), as measured immediately after components A and B have been mixed.

The polyurethane composition according to the invention may optionally contain additives. The additives may make up about 10% by
15 weight of the composition as a whole.

Additives suitable for use in accordance with the present invention include, for example, plasticizers, stabilizers, antioxidants, dyes, photo-stabilizers and fillers.

Suitable plasticizers are, for example, plasticizers based on phthalic
20 acid, more particularly dialkyl phthalates, phthalic acid esters esterified with a linear alkanol containing about 6 to about 12 carbon atoms representing preferred plasticizers. Dioctyl phthalate is particularly preferred.

Other suitable plasticizers are benzoate plasticizers, for example sucrose benzoate, diethylene glycol dibenzoate and/or diethylene glycol
25 benzoate, in which about 50 to about 95% of all the hydroxyl groups have been esterified, phosphate plasticizers, for example t-butylphenyl diphenyl phosphate, polyethylene glycols and derivatives thereof, for example, diphenyl ethers of poly(ethylene glycol), liquid resin derivatives, for example the methyl ester of hydrogenated resin, vegetable and animal oils,
30 for example glycerol esters of fatty acids and polymerization products

thereof.

Stabilizers or antioxidants suitable for use as additives in accordance with the invention include hindered phenols of high molecular weight (M_n), polyhydric phenols and sulfur- and phosphorus-containing phenols. Phenols suitable for use as additives in accordance with the invention are, for example, 1,3,5-trimethyl-2,4,6-tris-(3,5-ditert.butyl-4-hydroxybenzyl)-benzene; pentaerythritol tetrakis-3-(3,5-ditert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionate; n-octadecyl-3,5-ditert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionate; 4,4-methylene-bis-(2,6-ditert.butylphenol); 4,4-thiobis-(6-tert.butyl-o-cresol); 2,6-ditert.butylphenol; 6-(4-hydroxyphenoxy)-2,4-bis-(n-octylthio)-1,3,5-triazine; di-n-octadecyl-3,5-ditert.butyl-4-hydroxybenzyl phosphonates; 2-(n-octylthio)-ethyl-3,5-ditert.butyl-4-hydroxybenzoate; and sorbitol hexa-[3-(3,5-ditert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionate].

Suitable photostabilizers are, for example, those marketed under the name of Tinuvin® (manufacturer: Ciba Geigy).

Other additives may be incorporated in the adhesives according to the invention in order to vary certain properties. These other additives include, for example, dyes, such as titanium dioxide, fillers, such as talcum, clay and the like. The adhesives according to the invention may optionally contain small quantities of thermoplastic polymers or copolymers, for example ethylene/vinyl acetate (EVA), ethylene/acrylic acid, ethylene/methacrylate and ethylene/n-butyl acrylate copolymers which optionally provide the adhesive with additional flexibility, toughness and strength. It is also possible - and preferred in accordance with the invention - to add certain hydrophilic polymers, for example polyvinyl alcohol, hydroxyethyl cellulose, hydroxypropyl cellulose, polyvinyl methyl ether, polyethylene oxide, polyvinyl pyrrolidone, polyethyl oxazolines or starch or cellulose esters, more particularly the acetates with a degree of substitution of less than 2.5, which increase the wettability of the adhesives.

In addition, the adhesives according to the invention may contain

tackifier resins. Suitable tackifier resins are, for example, hydrocarbon resins, more particularly C5 or C9 resins or C9 resins modified with C5 resins. Also suitable for use as tackifier resins are resins based on pure hydrocarbon monomers, for example resins obtainable from the
5 polymerization of mixtures of styrene, α -methyl styrene and vinyl toluene. The hydrocarbon resins mentioned may be partly hydrogenated or fully hydrogenated.

The tackifier resins may also be selected from natural resins, such as gum rosin obtainable, for example, from trees, or tall oil resin which
10 accumulates in papermaking. The natural resins may be used as tackifier resins in the form mentioned above although they may also be used after esterification with corresponding polyhydric alcohols as pentaerythritol esters, glycerol esters, diethylene glycol esters, triethylene glycol esters or methyl esters.

15 Other suitable tackifier resins are the polyterpene resins. Terpenes accumulate in the separation of resin acids from their natural solvents and may be polymerized to form polyterpene resins. The terpene/phenol resins obtainable from polyterpene resins by phenol modification are also suitable for use as tackifier resins.

20 The present invention also relates to a process for the production of a polyurethane composition as claimed in any of claims 1 to 7, in which at least two components A and B are reacted with one another,

(g) at least one polyurethane prepolymer obtainable by reacting at least one polyol component with at least two at least difunctional different
25 isocyanates being used as component A and

(h) an at least difunctional hardener containing at least two isocyanate-reactive functional groups per molecule being used as component B, and the ratio of isocyanate groups to isocyanate-reactive functional groups being greater than about 0.75:1 and smaller than about 1.15:1.

30 The present invention also relates to the use of a polyurethane

composition according to the invention as a pressure-sensitive adhesive, more particularly as a pressure-sensitive adhesive in the packaging industry for the laminated coating of substrates, for example paperboard articles, for the coating of paper, for example for the production of self-adhesive labels, for the coating of films and laminates, for example for the production of resealable packs, and as a laminating adhesive.

The present invention also relates to resealable packs which have been produced using a polyurethane composition according to the invention.

The following Examples are intended to illustrate the invention without limiting it in any way.

Examples

List of the abbreviations used:

- | | | | |
|----|------|---|--|
| 15 | DPG | = | dipropylene glycol |
| | PPG1 | = | polypropylene glycol, OH value ca. 109 |
| | PPG2 | = | polypropylene glycol, OH value ca. 250 |
| | PPG3 | = | TMP-started polypropylene glycol, OH value ca. 256 |
| | TDI | = | toluene diisocyanate (2,4-isomer) |
| 20 | MDI | = | 4,4'-diphenyl methane diisocyanate |
| | PE1 | = | polyester based on isophthalic acid/phthalic acid/adipic acid/diethylene glycol/neopentyl glycol/dipropylene glycol in a ratio by weight of about 3:2:50:30:5:20, OH value ca. 130 |
| 25 | PE2 | = | polyester based on isophthalic acid/phthalic acid/adipic acid/diethylene glycol/propylene glycol in a ratio by weight of about 30:10:20:30:10 |
| | NCO | = | isocyanate group content |
| | MR | = | mixing ratio |
| | LA | = | lamine adhesion |
| 30 | SSA | = | sealing seam adhesion |

LDPE = polyethylene film of LDPE, thickness: ca. 30 μm , a product of M&W

PET_{12 μ} = polyethylene terephthalate film, thickness: ca. 12 μm , a product of Mitsubishi

PETP_{12 μm} = stretched polyethylene terephthalate film, printed, thickness: ca. 12 μm , a product of Mitsubishi

PE_{KO88} = LLDPE/LDPE blend, thickness: ca. 70 μm , manufacturer: Mildenberger und Willing

For Examples 1 to 12, components A and B were prepared as described in the specification. Resin 1 is intended for comparison purposes.

The following components A were used.

Table 1: component A

Raw material	Percentages by weight in %		
	Resin 1	Resin 2	Resin 3
PE1	15	31	
PPG3			6
PPG1	15	33	62
PPG2	14	9.6	5.5
TDI	-----	24	24
MDI	56	2.4	2.5
NCO	17%	4.2%	4.8%

The following components B were used.

Table 2: component B

	Parts by weight		
Raw materials	Hardener 1	Hardener 2	Hardener 3
PE1	10	40	10
PE2	30	----	10
PPG1	----	40	30
PPG2	5	----	30
PPG3	----	10	----
DEG	----	----	20

Components A and B were mixed in the ratios shown below and applied to the correspondingly identified films. The laminates were tested after a curing time of about 14 days.

Table 3: test results

Lami nate No.	Laminate structure	PU composition	LA [N/15 mm]	LA [N/15 mm] after opening and closing 10 times
1.	PET _{12μ} /PE _{K088}	Resin 3, hardener 1, MR: 6:1	3.1 PET failure	0.2 Adhesive to PE
2.	PET _{12μ} /PE _{K088}	Resin 3, hardener 1, MR: 5:1	2.1 Adhesive to PE	0.2 Adhesive to PE
3.	PET _{12μ} /PE _{K088}	Resin 2, hardener 2, MR: 6:1	3.3 PET failure	0.2 Adhesive to PE
4.	PET _{12μ} /PE _{K088}	Resin 2, hardener 2, MR: 5:1	3.3 PET failure	0.2 Adhesive to PE
5.	PETP _{12μ} /LDPE	Resin 2, hardener 2, MR: 4:1	2.0 Adhesive to both sides	1.0 Adhesive to both sides
6.	PET _{12μ} /PE _{K088}	Resin 3, hardener 1, MR: 6:1	2.2 Adhesive to PE	0.2 Adhesive to PE
7.	PETP _{12μ} /LDPE	Resin 3, hardener 1, MR: 5:1	2.2 Adhesive to PE	0.2 Adhesive to PE
8.	PET _{12μ} /PE _{K088}	Resin 3, hardener 1, MR: 5:1	2.2 Adhesive to PE	0.2 Adhesive to PE
9.	PET _{12μ} /LDPE	Resin 3, hardener 1, MR: 5:1	2.3 Adhesive to PE	0.2 Adhesive to PE
10.	PET _{12μ} /PE _{K088}	Resin 2, hardener 2, MR: 6:1	3.5 Adhesive to PE	0.2 Adhesive to PE
11.	PET _{12μ} /LDPE	Resin 2, hardener 2, MR: 6:1	3.2 Adhesive to PE	0.2 Adhesive to PE
12.	PET _{12μ} /LDPE	Resin 1, hardener 3, MR: 100:70	12 PET elongation	-----

CLAIMS

1. A polyurethane composition obtainable by reacting two components A and B,
 - a) at least one polyurethane prepolymer A1 obtainable by reacting at least one polyol component with at least two at least difunctional different isocyanates being used as component A and
 - b) an at least difunctional hardener containing at least two isocyanate-reactive functional groups per molecule being used as component B, and the ratio of isocyanate groups to isocyanate-reactive functional groups being greater than 0.75:1 and smaller than 1.15:1.
2. A polyurethane composition as claimed in claim 1, characterized in that the ratio of isocyanate groups to isocyanate-reactive functional groups is more than 1 to 1.15:1.
3. A polyurethane composition as claimed in claim 1 or 2, characterized in that TDI and MDI are used as the at least two difunctional different isocyanates.
4. A polyurethane composition as claimed in any of claims 1 to 3, characterized in that the polyol component has a functionality of 2.0 to 2.3.
5. A polyurethane composition as claimed in any of claims 1 to 3, characterized in that the polyol component contains at least one polyester and at least one polyether.
6. A polyurethane composition as claimed in any of claims 1 to 3, characterized in that the polyol component contains at least one polyester, at least one difunctional polyether and at least one trifunctional polyether.
7. A polyurethane composition as claimed in any of claims 1 to 3, characterized in that component A has an NCO group content of 2 to 8% by weight before components A and B are mixed.
8. A process for the production of the polyurethane composition claimed in any of claims 1 to 7, in which at least two components A and B are reacted with one another,

- (a) at least one polyurethane prepolymer obtainable by reacting at least one polyol component with at least two at least difunctional different isocyanates being used as component A and
- (b) an at least difunctional hardener containing at least two isocyanate-reactive functional groups per molecule being used as component B, and the ratio of isocyanate groups to isocyanate-reactive functional groups being greater than about 0.75:1 and smaller than about 1.15:1.
9. The use of the polyurethane composition claimed in any of claims 1 to 7 or produced by the process claimed in claim 8 as a pressure-sensitive adhesive.
10. A resealable pack produced using the polyurethane composition claimed in any of claims 1 to 7 or produced by the process claimed in claim 8.